KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 167 | November 1959 | Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY JAN 12 '60

INHALT

Originalarbeiten

From the Institut für Vegetative Physiologie, Universität Frankfurt am Main

Gehatia, Matatiahu, The Mathematical Analysis of the Ultracentrifugal Sedimentation Velocity Gradient Curve (with 4 figures) 1

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore-12 (India)

Rajagopal, E. S., Time-Variation of Particle Size Distributions During Coalescence, Dispersion and Ultrasonic Emulsification (with 4 figures and 1 table) 17

Aus dem Government Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya-Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Suzuki, Sho, Untersuchungen über Hydratation von Metallhalidrauchen mit Elektronenbeugung (mit 5 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 23

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Dellios, F. und *Th. Skulikidis*, Beitrag zum Mechanismus der Sorption Molekularkolloide von festen Stoffen. I. Sorption Methylenblau von Tierkohle (mit 5 Abbildungen und 2 Tabellen) 25

Aus der Arbeitsgemeinschaft Silikoseforschung der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Bauer, G. und *W. Stöber*, Adsorption von Äthylaminen an Siliziumdioxyd (mit 6 Abbildungen und 2 Tabellen) 27

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 42 Abbildungen in 57 Einzeldarstellungen und 20 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen (Scotland)

Mackay, D. and *P. Meares*, On the Correction for Unstirred Solution Films in Ion-Exchange Membrane Cells (with 3 figures and 5 tables) 31

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Prakash, Satya and *Alakh Dhari Pandey*, The Influence of Ultrasonic Waves on the Viscosity and Stability of Vanadium Pentoxide Sol (with 7 tables) 39

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Hanai, Tetsuay, Naokazu Koizumi and *Rempei Gotoh*, Dielectric Properties of Emulsions. I. Dielectric Constants of O/W Emulsions (with 2 figures in 3 details and 1 table) 41

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Becker, G. W., Über das elastische Verhalten von Polytetrafluoräthylen (mit 13 Abbildungen in 21 Einzeldarstellungen) 44

Wissenschaftliche Sammelberichte

Aus der Anwendungstechnischen Abteilung von Wolff & Co., Walsrode

Moll, W. L. H., Durchlässigkeit von Kunststoff-Folien für Gase und Dämpfe (mit 2 Tabellen). 55

Buchbesprechungen 63

Zur Besprechung eingegangene Bücher 66

Referate 66

Soeben erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · XVIII, 474 Seiten mit 47 Abb. u. 15 Tab. 1959. Ganzleinen DM 50,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 167 November 1959 Heft 1

From the Institut für Vegetative Physiologie, Universität Frankfurt am Main
(Direktor: Prof. Dr. Kurt Felix)

The Mathematical Analysis of the Ultracentrifugal Sedimentation Velocity Gradient Curve

By Matatiahu Gehatia)*

With 4 figures

(Received April 24, 1959)

I. Introduction

In our previous work (1) the stochastic method has been adopted for deriving the formulas of concentration of dissolved macromolecules undergoing sedimentation in the centrifugal field. The above mentioned theory was elaborated for sector-shaped synthetic boundary cells, as well as rectangular synthetic boundary ones. The expression for the concentration obtained in the case of a sector-shaped synthetic boundary cell was equivalent to the solution formerly obtained by *Faxèn* (3).

It should be born in mind that the formula of concentration in the case of a rectangular cell is given by a well known error function, and its derivative in respect to the length of the cell then forms a simple *Gauss*ian curve. The functions, however, which describe the formula of concentration in the case of the sector-shaped cell and its derivatives in respect to the length of the cell form new "Generalised Incomplete Toronto Functions" (GITFs) which have not yet been tabulated.

The first derivative of the expression of concentration in the case of a sector cell is particularly important, for it describes the gradient curve, used generally in the experimental routine. It is of interest to show that it is possible in this case to express the gradient curve with a compact function, derived from the corresponding GITFs. This exact formula can be expanded in an asymptotical series which finally gives a relatively very simple approximated expression. The exact as well as the approximated equations for the gradients of concentration make it possible to carry out a mathematical analysis of the sedimentation curve and to suggest new methods for the evaluation of the sedimentation constant s, diffusion constant D, and independently, the ratio s/D.

Among some new ways for evaluation of s and D the following methods seem to be particularly important: "The Method of Maximal Gradient" (2), "The Three-points-method" and the method of the moments. By the two last methods it is possible to form determinants which can be used for estimating of polydispersity in case of heterogeneous polymers.

The above mentioned methods do not always need very strong centrifugal fields. As on the other hand it is also possible for low centrifugal velocities to use the rectangular cells; the mathematical analysis and the new methods of evaluation were both extended on the sectorial as well as on the rectangular cells.

II. The expressions for the concentration and for the gradient of concentration

Consider an ideal solution of homogeneous polymer with initial concentration c_0. If this solution is given in a sector-shaped synthetic boundary cell which rotates with constant angular velocity ω, if the distance from the axis of rotation to the bottom of the cell is r_b, and the distance to the initial boundary between the pure solvent and the solution is r_0, and if the "blurred part" of the curve is not yet disturbed by the meniscus or the bottom of the cell, then the concentration c in each point at distance r from the origin and at each time t may be given according

*) This investigation was supported by a research grant from the "Deutsche Forschungsgemeinschaft".

to our previous work by:

$$c(r;t) = c_0\, e^{-2\beta t}\, 2\, e^{-\varrho^2} \int_{\varrho_b}^{\varrho_0} \varrho^*\, e^{-\varrho^{*2}}\, I_0(2\,\varrho\,\varrho^*)\, d\varrho^* \quad [1]$$

where $\varrho = (r)/(4\,D\,\alpha\,t)^{1/2}$; $\varrho_0 = (r_0\, e^{\beta t})/(4\,D\,\alpha\,t)^{1/2}$; $\varrho_b = (r_b\, e^{\beta t})/(4\,D\,\alpha\,t)^{1/2}$; $\beta = s\omega^2$; $\alpha = (e^{2\beta t} - 1)/(2\,\beta\,t)$. s and D are sedimentation and diffusion constants in correspondence and

$$I_0\,(2\,\varrho\,\varrho^*) = \sum_{k=0}^{\infty} [(\varrho\,\varrho^*)^{2k}]/k!\,k!$$

is the complex *Bessel* function of order zero.

Deriving [1] in respect to r, one obtains the gradient of concentration:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(4D\alpha t)^{1/2}} \left[4\,\varrho\, e^{-\varrho^2} \int_{\varrho_b}^{\varrho_0} \varrho^*\, e^{-\varrho^{*2}}\, I_0(2\,\varrho\,\varrho^*)\, d\varrho^* - 4\, e^{-\varrho^2} \int_{\varrho_b}^{\varrho_0} \varrho^{*2}\, e^{-\varrho^{*2}}\, I_1(2\,\varrho\,\varrho^*)\, d\varrho^* \right] \quad [2]$$

where

$$I_1(2\,\varrho\,\varrho^*) = \sum_{k=0}^{\infty} [(\varrho\,\varrho^*)^{2k+1}]/[k!\,(k+1)!]$$

is the complex *Bessel* function of order one.

New functions composing eqs. [1] and [2] are proposed to be called "Generalised Incomplete Toronto Functions" (GITFs), which can be defined as follows:

$$G_{k;\,l;\,n}(x;y) = 2\,x^k e^{-x^2} \int_0^y \eta^l\, e^{-\eta^2}\, I_n(2\,x\,\eta)\, d\eta; \quad [3]$$

where $I_n\ (2\,x\,\eta)$ is the complex *Bessel* function of order n, and η is the variable of the integrand.

The formula of concentration given by eq. [1] can now be expressed with GITFs:

$$c = c_0\, e^{-2\beta t}\, [G_{0;\,1;\,0}\,(\varrho;\,\varrho_b) - G_{0;\,1;\,0}\,(\varrho;\,\varrho_0)]\ ; \quad [4]$$

similarly instead of [2] one obtains for the gradients of concentration:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 2\,c_0\, e^{-2\beta t} \{[G_{1;\,1;\,0}\,(\varrho;\,\varrho_0) - G_{0;\,2;\,1}\,(\varrho;\,\varrho_0)] - [G_{1;\,1;\,0}\,(\varrho;\,\varrho_b) - G_{0;\,2;\,1}\,(\varrho;\,\varrho_b)]\}\ . \quad [4a]$$

As the GITFs are not yet tabulated it is not convenient to take general advantage of them at present. The expression for the gradient however, which is given as a difference of two various GITFs: $G_{1;\,1;\,0}$ and $G_{0;\,2;\,1}$ may be transformed into a more simple and compact function. Expanding *Bessel* complex functions $I_0\,(2\,\varrho\,\varrho^*)$ and $I_1\,(2\,\varrho\,\varrho^*)$ which appear in eq. [2] in series one can obtain the following expression for gradients:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 2\,c_0 e^{-2\beta t} e^{-\varrho^2} \int_{\varrho_b}^{\varrho_0} e^{-\varrho^{*2}} \left[\varrho \sum_{k=0}^{\infty} (\varrho^{2k}\,\varrho^{*2k})/(k!\,k!) - \varrho^* \sum_{k=0}^{\infty} (\varrho^{2k+1}\,\varrho^{*2k+1})/k!\,(k+1)! \right] d\varrho^{*2} \quad [5]$$

or

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 2\,c_0 e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho^2} \sum_{k=0}^{\infty} [(\varrho^{2k+1})/k!\,k!] \cdot \int_{\varrho_b}^{\varrho_0} e^{-\varrho^{*2}}\, [\varrho^{*2k} - (\varrho^{*2(k+1)})/(k+1)]\, d\varrho^{*2}\ . \quad [6]$$

The integral appearing in [6] may be evaluated as follows:

$$\int e^{-\varrho^{*2}}\, [\varrho^{*2k} - (\varrho^{*2(k+1)})/(k+1)]\, d\varrho^{*2} = (e^{-\varrho^{*2}}\, \varrho^{*2(k+1)})/(k+1)\ . \quad [7]$$

Substituting [7] into [6] one obtains:

$$\frac{\partial c}{\partial \varrho} = 2\,c_0\, e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho^2} \left[e^{-\varrho^{*2}}\, \varrho^* \sum_{k=0}^{\infty} (\varrho\,\varrho^*)^{2k+1}/k!\,(k+1)! \right]_{\varrho_b}^{\varrho_0}\ . \quad [8]$$

The new series, appearing in [8] is identical with the definition of the *Bessel* complex function of order one, $I_1\,(2\,\varrho\,\varrho^*)$. Eq. [8] can then be written by [9]:

$$\frac{\partial c}{\partial \varrho} = 2\,c_0\, e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho^2} [\varrho_0\, e^{-\varrho_0^2}\, I_1\,(2\,\varrho\,\varrho_0) - \varrho_b\, e^{-\varrho_b^2}\, I_1\,(2\,\varrho\,\varrho_b)]\ . \quad [9]$$

It should be mentioned however, that if the gradient curve is far enough from the bottom of the cell, the value of the function at r_b can be neglected. As a matter of fact these are the usual experimental conditions. For the practical cases the second term in brackets in eq. [9] may be omitted and the final expression for the gradients will be given by [10]:

$$\frac{\partial c}{\partial \varrho} = 2\,c_0\, e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho^2}\, \varrho_0\, e^{-\varrho_0^2}\, I_1\,(2\,\varrho\,\varrho_0) \quad [10]$$

or in respect to r:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{2\,c_0\, e^{-2\beta t}}{(4\,D\,\alpha\,t)^{1/2}}\, \varrho_0\, e^{-(\varrho_0^2+\varrho^2)}\, I_1\,(2\,\varrho\,\varrho_0)\ . \quad [10a]$$

It is of interest to show that the integration of [10] leads again to GITF, as:

$$c(r;t) = \int_0^{\varrho} \frac{\partial c}{\partial \varrho}\, d\varrho = 2\,c_0\, e^{-2\beta t}\, \varrho_0\, e^{-\varrho_0^2} \int_0^{\varrho} e^{-\varrho^2}\, I_1\,(2\,\varrho\,\varrho_0)\, d\varrho = c_0\, e^{-2\beta t}\, G_{1;\,0;\,1}\,(\varrho_0;\,\varrho)\ . \quad [1a]$$

Eq. [1a] however, is not identical with eq. [1].

So far as the *Bessel* complex function of order one is tabulated the exact formula for the gradients expressed by eq. [10] may be used in a very convenient manner. Unfortunately the argument for which the

usual tables are extended is much lower as the argument appearing in most practical cases in the experimental routine. It should be born in mind that $2\,\varrho\,\varrho_0 = (r r_0 e^{\beta t})/(2 D \alpha t)$ tends to infinity if $t \to 0$. For a very long sedimentation period only, and in the case of extremely small molecules, D being very large, the argument $2\,\varrho\,\varrho_0$ being low, the corresponding *Bessel* functions are given in the tables. But just for the *Bessel* complex functions of large arguments it is possible to find a very convenient asymptotical expansion converging very fast and leading to the establishment of a simple expression for the gradients. Substituting the expansion

$$I_1(2\,\varrho\varrho_0) = [(e^{2\varrho\varrho_0})/(4\pi\,\varrho\,\varrho_0)^{1/2}] \cdot \left[1 - \frac{3}{16\,\varrho\,\varrho_0} - \frac{15}{512\,\varrho^2\,\varrho_0^2} - \ldots\right] \quad [11]$$

into eq. [10] one obtains:

$$\frac{\partial c}{\partial \varrho} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(\pi)^{1/2}}\, e^{-(\varrho_0-\varrho)^2} \left(\frac{\varrho_0}{\varrho}\right)^{1/2} \cdot \left[1 - \frac{3}{16\,\varrho\,\varrho_0} - \frac{15}{512\,\varrho^2\,\varrho_0^2} - \ldots\right]. \quad [12]$$

As in most of experiments

$$1 \gg 3/16\;\varrho\;\varrho_0 \gg 15/512\;\varrho^2\,\varrho_0^2 \gg \ldots$$

it is sufficient to put the series in brackets equal to one, and the approximated expression for the gradients will have the following form:

$$\frac{\partial c}{\partial \varrho} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(\pi)^{1/2}}\, e^{-(\varrho_0-\varrho)^2} \left(\frac{\varrho_0}{\varrho}\right)^{1/2} \quad [13]$$

or finally:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(4\pi\alpha D t)^{1/2}}\, e^{-\frac{(r_0 e^{\beta t}-r)^2}{4 D \alpha t}} \left(\frac{r_0\, e^{\beta t}}{r}\right)^{1/2}. \quad [14]$$

It is very interesting to show, that if the gradients under consideration are very far from the origin, eq. [14] tends to expression derived formerly for the gradient curve obtained in a rectangular cell (1). For a very large r, $r \gg |r_0\, e^{-\beta t} - r|$, it is possible to transform [14] as follows:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_0\, e^{-\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}}\, e^{-\frac{(r_0 e^{\beta t}-r)^2}{4 D \alpha t}} \left(1 + \frac{r_0\, e^{-\beta t} - r}{r}\right)^{1/2} \to \frac{c_0\, e^{-\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}}\, e^{-\frac{(r_0 e^{\beta t}-r)^2}{4 D \alpha t}}. \quad [15]$$

This new expression is identical with the formula for gradients obtained for a rectangular cell (1):

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0\, e^{-\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}}\, e^{-\frac{(x_0 e^{\beta t}-x)^2}{4 D \alpha t}}, \quad [16]$$

where x and x_0 denote the corresponding distances from origin to a point under consideration and to the initial boundary between solvent and solution.

It is obvious that if $\beta = 0$ (and then $\alpha = 1$) the above derived equations will express the gradients obtained at analogous conditions for diffusion alone without the centrifugal field.

The gradient of concentration in a sector-shaped cell can be obtained in such circumstances from eq. [10a]:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{2\,c_0}{(4\,D t)^{1/2}}\, \frac{r_0}{(4\,D t)^{1/2}}\, e^{-\frac{(r_0^2+r^2)}{4\,D t}}\, I_1\left(\frac{r\,r_0}{2\,D t}\right). \quad [10b]$$

Similarly the asymptotical formula [14] will be converted into:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_0}{(4\,\pi\,D\,t)^{1/2}}\, e^{-\frac{(r_0-r)^2}{4\,D t}} \left(\frac{r_0}{r}\right)^{1/2}. \quad [14b]$$

Eq. [14b] differs from the usual expression for diffusion in a rectangular cell by factor $(r_0/r)^{1/2}$ only.

III. The evaluation of s, D and s/D from the gradient curve

a. The Two-points-method

Using the expression for the gradients, eq. [14], it is possible to evaluate the sedimentation factor β and the diffusion constant D from the experimental curve. As three from the five variables of eq. [14]:

$$\frac{1}{c_0}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right);\; r;\; r_0;$$

are given from the experimental data and only two variables: $y = Dt$ and $z = \beta t$ are unknown, it is theoretically possible to evaluate these unknowns from each two points of the curve, using instead of eq. [14] the following formula:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_0\, e^{-2z}}{(4\pi\alpha y)^{1/2}}\, e^{-\frac{(r_0 e^{z}-r)^2}{4\alpha y}} \left(\frac{r_0\, e^{z}}{r}\right)^{1/2}, \quad [17]$$

where $\alpha = (e^{2z} - 1)/(2z)$.

The simple calculation of y and z from eq. [17] also needs special tables of the above given function. It is possible however to avoid the arising difficulties without using tabulated functions. The graphical "Two-points-method" may be useful in such a case.

For this purpose the function

$$f = \ln\left[(r)^{1/2}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right]$$

would be derived from [17] as follows:

$$f = \ln\left[(r)^{1/2}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right] = \ln k_{\text{sector}} - \frac{(r_0\, e^{z} - r)^2}{4\,\alpha\,y}, \quad [18]$$

where $k_{\text{sector}} = c_0\, e^{-2z}\, (r_0\, e^{z}/4\,\pi\,\alpha\,y)^{1/2}$.

Drawing the function f vers. r one can find graphically the slope $f' = \partial f/\partial r$ for each r. The derivative f' may be obtained differentiating [18] in respect to r:

$$f' = \frac{\partial f}{\partial r} = \frac{1}{2\,\alpha\,y}\,(r_0\,e^z - r) \qquad [19]$$

as $(\partial k_{\text{sector}}/\partial r) = 0$.

The ratio between f_1' and f_2' evaluated at different points r_1 and r_2 in correspondence gives an equation for z only:

$$\frac{f_1'}{f_2'} = \frac{r_0\,e^z - r_1}{r_0\,e^z - r_1} \qquad [19a]$$

or:

$$e^z = \frac{f_1'\,r_2 - f_2'\,r_1}{r_0\,(f_1' - f_2')}\,. \qquad [20]$$

With the help of α evaluated from [20] and with the value of e^z the second unknown variable y may be calculated at once from eq. [19].

The graphical method, adopted here, is, however, not always completely satisfactory. It would be then recommended to use instead of this way a similar but not graphical method, in which three points instead of two are taken into account.

b. The Three-points-method

Consider three points r_1, r_2 and r_3 of gradient curve not very distant one from another. For each point the corresponding value $\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)$ will be found from the experimental curve and the according functions f_1, f_2 and f_3 will be calculated due to eq. [18]. But instead of derivatives of functions f, the following differences will be now proposed using this same eq. [18]:

$$g_{2;1} = \frac{f_2 - f_1}{r_2 - r_1} = \frac{1}{4\,\alpha\,y}\,[2\,r_0\,e^z - (r_1 + r_2)] \qquad [21]$$

and

$$g_{3;2} = \frac{f_3 - f_2}{r_3 - r_2} = \frac{1}{4\,\alpha\,y}\,[2\,r_0\,e^z - (r_2 + r_3)]\,. \qquad [22]$$

The ratio between $g_{2;1}$ and $g_{3;2}$ gives:

$$\frac{g_{2;1}}{g_{3;2}} = \frac{2\,r_0\,e^z - (r_2 + r_1)}{2\,r_0\,e^z - (r_3 + r_2)}\,. \qquad [23]$$

The final expression for e^z is then given by:

$$e^z = \frac{g_{3;2}\,(r_2 + r_1) - g_{2;1}\,(r_3 + r_2)}{2\,r_0\,(g_{3;2} - g_{2;1})}\,. \qquad [24]$$

Having the value of e^z one can immediately evaluate z and α. Substituting α and e^z into eqs. [21] or [22] one obtains the second variable y, as:

$$y = \frac{1}{4\,\alpha\,g_{j;i}}\,[2\,r_0\,e^z - (r_j + r_i)]\,. \qquad [25]$$

Many experimentators are interested only in the ratio β/D, as it enables the estimation of the molecular weight. This ratio can be easily evaluated from the above elaborated "Three-points-method", supposing that for short periods of centrifugation $1 \gg z \gg z^2$. In such circumstances z^2 may be neglected and it can be assumed that $e^z \approx \alpha \approx (1 + z)$. Using these approximations one can transform eq. [21] as follows:

$$g_{2;1} = (1/4)\,(r_1 + r_2)\,(z/y) - (1/4)\,(r_1 + r_2 - 2\,r_0)\,(1/y)\,. \qquad [26]$$

Similarly:

$$g_{3;2} = (1/4)\,(r_2 + r_3)\,(z/y) - (1/4)\,(r_2 + r_3 - 2\,r_0)\,(1/y)\,. \qquad [27]$$

Combining [26] with [27] it can be written:

$$(z/y) = (\beta/D) = \{2\,[(r_3 + r_2 - 2\,r_0)\,g_{2;1} - (r_2 + r_1 - 2\,r_0)\,g_{3;2}]\}/[r_0\,(r_3 - r_1)]\,. \qquad [28]$$

The value of z/y substituted into [26] or [27] permits to find immediately the unknown variable y. For routine work it is convenient to use this approximated method especially as the ratio $(z/y) = (\beta/D)$ is independent from the "true time". It is obvious, however, that generally it is important to estimate the initial time of sedimentation. If this time is not known it is necessary to evaluate z and D from additional pictures made at different times and to compare the results.

If the gradient curve was obtained in a rectangular cell, the corresponding "Three-points-method" may be eleborated from eq. [16]. Introducing for this case a function $f = \ln(\partial c/\partial x)$ one can transform eq. [16] in eq. [29]:

$$f = \ln(\partial c/\partial x) = \ln k_{\text{rect}} - \frac{(x_0\,e^{\beta t} - x)^2}{4\,D\,\alpha\,t}\,, \qquad [29]$$

where $k_{\text{rect}} = (c_0\,e^{-\beta t})/(4\,\pi\,D\,\alpha\,t)^{1/2}$.

The further development of this method is entirely analogical to the case of the sectorial cell. From three neighbouring points x_1, x_2 and x_3 the corresponding gradients and functions f_1, f_2 and f_3 would be obtained. Using, in this case too, the former differences $g_{2;1}$ and $g_{3;2}$ one can write:

$$g_{2;1} = \frac{f_2 - f_1}{x_2 - x_1} = \frac{1}{4\,\alpha\,D\,t}\,[2\,x_0\,e^{\beta t} - (x_2 + x_1)] \qquad [30]$$

and

$$g_{3;2} = \frac{f_3 - f_2}{x_3 - x_2} = \frac{1}{4\,\alpha\,D\,t}\,[2\,x_0\,e^{\beta t} - (x_3 + x_2)]\,. \qquad [31]$$

From the ratio $(g_{2;1})/(g_{3;2})$:

$$\frac{g_{2;1}}{g_{3;2}} = \frac{2\,x_0\,e^{\beta t} - (x_2 + x_1)}{2\,x_0\,e^{\beta t} - (x_3 + x_2)} \qquad [32]$$

the final expression will be given as follows:

$$e^{\beta t} = \frac{g_{3;2}\,(x_2 + x_1) - g_{2;1}\,(x_3 + x_2)}{2\,x_0\,(g_{3;2} - g_{2;1})}\,. \qquad [33]$$

In spite of the similarity between expressions for $e^{\beta t}$ in the case of a sectorial cell, eq. [24], as well as in the case of a rectangular cell, eq. [33], it should be remembered that the functions f which have been used are different in both cases. Likewise the constants k_{sector} and k_{rect} are not equal.

c. The maximum of the gradient curve and the Svedberg method for evaluation of s

The *Svedberg* method of displacement of maximum along the cell serves till to-day as the most used way for the evaluation of s. It can be easily shown that it is an exact method in case of a rectangular cell. Differentiating eq. [16] with respect to x one obtains:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{(x_0 e^{\beta t} - x)}{2 D \alpha t}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad [34]$$

As for the $(\partial c/\partial x)_{\max}$ the condition $(\partial^2 c/\partial x^2) = 0$ is held, it is evident that:

$$x_{\max} = x_0 e^{\beta t}, \qquad [35]$$

where $x_{\max}$ is the distance from the origin to the ordinate of $(\partial c/\partial x)_{\max}$.

The usual method for evaluating of β from the slope of the function $\ln x$ vers. t is then exact in the case of a rectangular cell.

The analogical treatment however, of sectorial cell is more complicated. The conditions for a maximum will be obtained differentiating eq. [12] in respect to r and neglecting all terms of the series in brackets which appear after $1/(16\,\varrho\,\varrho_0)$:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{c_0 e^{-2\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}} e^{-(\varrho_0-\varrho)^2}\left(\frac{\varrho_0}{\varrho}\right)^{1/2}\left(1-\frac{3}{16\,\varrho\,\varrho_0}\right)\right]$$
$$= \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\left[-\frac{1}{2r} + \frac{r_0 e^{\beta t} - r}{2\alpha D t} + \frac{3\alpha D t}{r(4 r r_0 e^{\beta t} - 3\alpha D t)}\right]. \qquad [36]$$

From the condition $(\partial^2 c/\partial r^2) = 0$ will be obtained:

$$-\frac{1}{2 r_{\max}} + \frac{r_0 e^{\beta t} - r_{\max}}{2\alpha D t} + \frac{3\alpha D t}{r_{\max}(4 r_{\max} r_0 e^{\beta t} - 3\alpha D t)} = 0 \qquad [37]$$

or if $4 r_{\max} r_0 e^{\beta t} \neq 3\alpha D t$:

$$(4 r_0 e^{\beta t}) r_{\max}^3 - (4 r_0^2 e^{2\beta t} + 3 D\alpha t) r_{\max}^2 + (7 r_0 e^{\beta t} D\alpha t) r_{\max} - (3 D\alpha t)^2 = 0. \qquad [38]$$

The solution of this cubic equation forms a following expression:

$$r_{\max} = r_0 e^{\beta t} - \frac{\alpha D t}{r_0 e^{\beta t}} + \frac{93(\alpha D t)^2}{16 r_0^3 e^{3\beta t}} + \cdots \qquad [39]$$

which converges very fast, if the variables come up to the usual conditions of the experiment.

In case of large molecules it is sufficient to take in account only the first term on the right side of eq. [39]. The expression for $r_{\max}$ will be then reduced to a well known *Svedberg* relation:

$$r_{\max} = r_0 e^{\beta t} \qquad [40]$$

and the sedimentation factor will be obtained in the usual way from:

$$\ln \frac{r_{\max}}{r_0} = \beta t \qquad [41]$$

or for very small variable βt:

$$\frac{r_{\max}}{r_0} = 1 + \beta t. \qquad [42]$$

If the molecules undergoing sedimentation are extremely small, the second term on the right side of eq. [39] should be taken into account:

$$r_{\max} = r_0 e^{\beta t} - \frac{\alpha D t}{r_0 e^{\beta t}}. \qquad [43]$$

If the experiment was carried out during a relatively short period and it is possible to assume that $1 \gg (\beta t) \gg (\beta t)^2 \ldots$ or that $\alpha \approx e^{\beta t} \approx 1 + \beta t$, eq. [43] may be replaced by:

$$\frac{r_{\max}}{r_0} = 1 + \left(\beta - \frac{D}{r_0^2}\right) t. \qquad [44]$$

Denoting with asterisk, β^* calculated by means of [42] and putting β (without asterisk) if calculated by means of [44] it is evident, that the corrected value of β can be given as follows:

$$\beta = \beta^* + \frac{D}{r_0^2} \qquad [45]$$

or:

$$s = s^* + \frac{D}{r_0^2 \omega^2}. \qquad [45a]$$

The correction given in [45a] was formerly made by *Faxèn* (5).

If the third term of [39] must be taken into account, or if the sedimentation period is not short enough and it is not allowed to use only two first terms of the expansion of $e^{\beta t}$, the calculation of the sedimentation factor from the displacement of the maximum is rather tedious. In most cases, however, the *Svedberg* relation or *Faxèn* correction are satisfactory. If the sedimentation process is carried out during a long period, the sedimentation factor evaluated from the eq. [41] decreases with time. This effect can be explained from the asymmetry of the gradient curve.

d. The asymmetry of the gradient curve

The expression for the gradients given in eq. [12] will now be transformed into a product of three factors:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = S \cdot A_1 \cdot A_2 \qquad [46]$$

where

$$S = [(c_0\, e^{-2\beta t})/(4\pi D\alpha t)^{1/2}] \exp[-(\varrho_0 - \varrho)^2]$$

is a symmetrical function in respect to the ordinate $r_0 e^{\beta t}$ and $A_1 = (\varrho_0/\varrho)^{1/2}$ as well as $A_2 = 1 - 3/16\ \varrho\varrho_0 - 15/512\ \varrho^2\varrho_0^2 - \ldots$ are asymmetrical functions in respect to this same ordinate. Using the approximation $A_2 = 1$, the gradient $(\partial c/\partial r)$ will be expressed as a product of two factors only: $(\partial c/\partial r) = S \cdot A_1$, which are drawn in fig. 1.

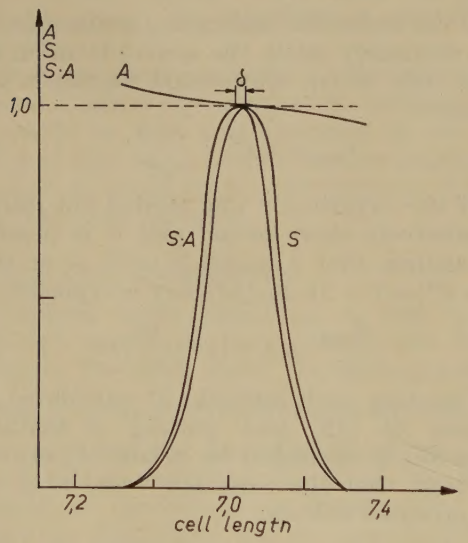


Fig. 1. The theoretical curve describing the dependence of the functions: $S = \exp[-(\varrho_0 - \varrho)^2]$; $A = (\varrho_0/\varrho)^{1/2}$ and $S \cdot A$ of the cell length (in cm) in a special case of sedimentaiton of Bovine Serum Albumin. $S \cdot A = (\partial c/\partial r) \times (4\pi D\alpha t)^{1/2}\,(c_0\, e^{-2\beta t})^{-1}$. The displacement of maximum, $\delta \approx (\alpha Dt)/(r_0\, e^{\beta t})$

The function $(\partial c/\partial r)$ is given as a product of ordinates of S and A_1 at each point. It is evident that the maximum of the function S is fixed on the ordinate $r_0 e^{\beta t}$, but the maximum of the product $(\partial c/\partial r) = S \cdot A_1$ is shifted to the left and its displacement $\delta = r_0 e^{\beta t} - r_{max}$ is equal, due to eq. [39], to the function: $(\alpha Dt)/(r_0\, e^{\beta t}) - 93\,(\alpha Dt)^2/16\,(r_0\, e^{\beta t})^3 + \ldots$ Taking into consideration the first term only, it is obvious that $\delta = (\alpha Dt)/(r_0\, e^{\beta t})$ increases with time, and the total function $(\partial c/\partial r)_{max}$ moved to the right slower than the ordinate $r_0\, e^{\beta t}$. The values of sedimentation factor β obtained from the movement of the maximum of $(\partial c/\partial r)$, assuming that this peak is shifted together with the ordinate $r_0\, e^{\beta t}$ are therefore lower than the real values of β; they decrease also with the time and tend towards the true β if $t \to 0$. This effect is more distinct if the sedimenting molecules are small, as in such a case the displacement δ is more considerable. It seemed to be of interest to note, that the left branch of the curve $(\partial c/\partial r)$ in fig. 1 is steeper then its right one, and that this asymmetry increases with time.

In spite of this asymmetry it is possible to use some methods for evaluation of β, D and β/D which neglect the above mentioned skewness, if the period of sedimentation is not too long and if the molecules under consideration are not extremely small.

In such circumstances one can use the method of the maximum of gradient curve.

e. The Method of Maximal Gradient

The value of the maximum of gradient will be now estimated substituting the expression for r_{max} given in eq. [43] into the following equation for $(\partial c/\partial r)$:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}} \left(\frac{r_0\, e^{\beta t}}{r}\right)^{1/2} \left\{\exp\left[-\frac{(r_0\, e^{\beta t} - r)^2}{4 D\alpha t}\right]\right\} \left(1 - \frac{3 D\alpha t}{4 r\, r_0\, e^{\beta t}}\right) \qquad [12a]$$

which leads to the formula:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{max} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}} \left[\exp\left(-\frac{D\alpha t}{4\, r_0^2\, e^{2\beta t}}\right)\right] \cdot \left(1 - \frac{D\alpha t}{r_0^2\, e^{2\beta t}}\right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{3\, D\alpha t}{4\,(r_0^2\, e^{2\beta t} - D\alpha t)}\right]. \qquad [47]$$

Neglecting higher powers of the term $(D\alpha t)/(r_0^2\, e^{2\beta t})$ one obtains:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{max} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha Dt}{2\, r_0^2\, e^{2\beta t}}\right). \qquad [48]$$

Analogously to *Svedberg* conditions for the method of displacement of the maximum, the term $(\alpha Dt)/(2\, r_0^2\, e^{2\beta t})$ will be neglected in this case, and the final approximated formula for the maximal gradient will be given by:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{max} = \frac{c_0\, e^{-2\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}}. \qquad [49]$$

It is of interest to note that the expression given in eq. [49] is equivalent to the formula for the maximal height of the gradient curve derived in another way by *Williams* et al. (6).

Using [49] a new function g will be now introduced:

$$g = \frac{1}{c_0^2}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{max}^2 \cdot 4\pi t = \frac{e^{-4\beta t}}{\alpha D}. \qquad [50]$$

The expansion of the ratio $(e^{-4\beta t})/\alpha$ gives a following series: $1-(5\beta t)/1+37(\beta t)^2/3+\cdots$ But as βt is a small number and $1 \gg (\beta t) \gg (\beta t)^2$, it is possible to neglect the terms including higher power of βt, and using this approximation one can reduce g to the following expression:

$$g = \frac{1}{D} - 5\frac{\beta}{D}t. \qquad [51]$$

The relation given in eq. [51] serves as a routine method for a direct evaluation of β/D. Drawing the function g vrs. t it is expected to obtain a straight line (see fig. 2) whose slope gives the value of $-5\beta/t$ and the height of the ordinate at point zero, the value of $1/D$.

$$|\operatorname{tg}\varphi| = (5\beta)/(D). \qquad [52]$$

As a matter of fact the value of $1/D$, obtained by this method, must not always be correct, especially as the "true time" is not known. The slope however of the curve and the value of β/D evaluated in this manner is more reliable.

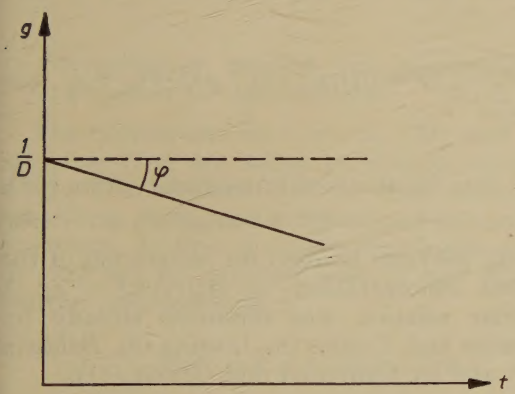


Fig. 2. The time dependence of the function g

The value of $1/D$ can be obtained more reliably from the function $h = \frac{g}{t}$:

$$h = \frac{1}{c_0^2}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)^2_{\max} \cdot 4\pi = \frac{1}{D}\cdot\frac{1}{t} - 5\frac{\beta}{D}. \qquad [53]$$

The graph of h vrs. $\frac{1}{t}$ (see fig. 3) will give another straight line which can be easily extrapolated to $\frac{1}{t}=0$. The slope $\operatorname{tg}\psi$ estimates the diffusion constant independently from the "true time". From the height of the ordinate at point zero it is possible to evaluate the ratio β/D and to obtain finally the sedimentation factor β.

It is obvious that, if the molecules under consideration are relatively small and the second term in brackets in eq. [48] can not be neglected, it is necessary instead of eq. [50] to use the following expression for g:

$$g = \frac{1}{c_0^2}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)^2_{\max} \cdot 4\pi t = \frac{e^{-4\beta t}}{D\alpha}\left(1 - \frac{\alpha D t}{r_0^2 e^{2\beta t}}\right) \qquad [54]$$

which leads in the case of short period of sedimentation to the relation:

$$g = \frac{1}{D} - \left(\frac{5\beta}{D} + \frac{1}{r_0^2}\right)t. \qquad [55]$$

Denoting with asterisk as $\left(\frac{\beta}{D}\right)^*$ the ratio obtained due to eq. [51] and without asterisk as $\left(\frac{\beta}{D}\right)$, the corrected ratio derived from [55], the following relation analogous to the *Faxèn* correction can be written:

$$\left(\frac{\beta}{D}\right) = \left(\frac{\beta}{D}\right)^* - \frac{1}{5r_0^2} \qquad [56]$$

or

$$\left(\frac{s}{D}\right) = \left(\frac{s}{D}\right)^* - \frac{1}{5r_0^2\omega^2}. \qquad [56a]$$

It is evident that, due to the above proposed method $s < s^*$ on the contrary to the *Svedberg* method, eq. [45a], in which $s > s^*$.

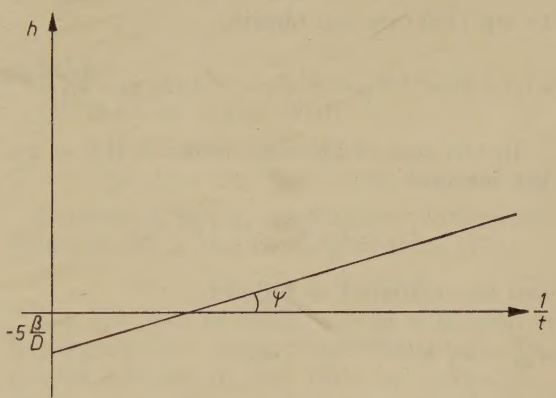


Fig. 3. The time dependence of the function h

Elaborating a similar method in case of a sedimentation in a synthetic boundary rectangular cell, one must start from eq. [16]. Putting $x_{\max} = x_0 e^{\beta t}$, the following relation for $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\max}$ will be obtained:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\max} = \frac{c_0 e^{-\beta t}}{(4\pi D\alpha t)^{1/2}}. \qquad [57]$$

Using again the function g defined in eq. [50] as $g = \frac{1}{c_0^2}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2_{\max} 4\pi t$ and neglecting the small terms appearing in series into which the ratio $(e^{-2\beta t})/\alpha$ was expanded, one can find the corresponding approximated

equation for g in case of a rectangular cell:

$$g = \frac{1}{D} - 3\frac{\beta}{D}t\,. \qquad [58]$$

It is interesting that the factor 5 which appears before, the second term on the right side of eq. [51] is now replaced with a factor 3.

IV. The statistical analysis of the gradient curve obtained in a sector-shaped cell

a. The derivation of the even moments

The usual or statistical moments of the experimental curve may supply new relations involving β and D additionally to the expressions derived formerly.

The moment of order i, $\nu_i(\varrho)$ in respect to the axis of rotation in case of a sector-shaped cell will be given by the following definition:

$$\nu_i(\varrho) = \int_0^\infty \varrho^i \frac{\partial c}{\partial \varrho}\, d\varrho\,. \qquad [59]$$

Substituting in [59] the relation for $\frac{\partial c}{\partial \varrho}$ due to eq. [10] one can obtain:

$$\nu_i(\varrho) = 2c_0 e^{-2\beta t}\varrho_0 e^{-\varrho_0^2}\int_0^\infty \varrho^i e^{-\varrho^2} I_1(2\varrho\varrho_0) = 2c_0 e^{-2\beta t}e^{-\varrho_0^2}\sum_{k=0}^{\infty}\{[\varrho_0{}^{2(k+1)}]/k!(k+1)!\}\int_0^\infty \varrho^{2k+1+i}e^{-\varrho^2}d\varrho\,. \qquad [60]$$

In the case of an even moment, if $i = 2n$ the integral

$$J_{2n} = 2\int_0^\infty e^{2(k+n)+1}\, e^{-\varrho^2}\, d\varrho$$

can be evaluated as follows:

$$J_{2n} = 2\int_0^\infty e^{2(k+n)+1}\, e^{-\varrho^2}\, d\varrho$$

$$= \left[-(k+n)!\, e^{-\varrho^2}\sum_{p=0}^{k+n}\frac{\varrho^{2p}}{p!}\right]_0^\infty = (k+n)! \qquad [61]$$

Substituting [61] into [60] the expression of $\nu_{2n}(\varrho)$ can be given by:

$$\nu_{2n}(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho_0^2}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\varrho_0{}^{2(k+1)}(k+n)!}{k!\,(k+1)!}\,. \qquad [62]$$

The formulas for all even moments can be now easily derived from the relation [62].

The zero moment

If $i = 2n = 0$ the eq. [62] can be reduced as follows:

$$\nu_0(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho_0^2}\sum_{k=0}^{\infty}[\varrho_0{}^{2(k+1)}]/(k+1)!$$

$$= c_0 e^{-2\beta t}\,(1 - e^{-\varrho_0^2})\,. \qquad [63]$$

It should be born in mind that due to the usual conditions of the experiments with the ultracentrifuge, $1 \gg e^{-\varrho_0^2}$ and the term $e^{-\varrho_0^2}$ appearing in eq. [63] can be neglected.

The final expression for the zero moment may be then given by:

$$\nu_0(\varrho) = \nu_0(r) = c_0 e^{-2\beta t} \qquad [64]$$

where

$$\nu_i(r) = \int_0^\infty r i \frac{\partial c}{\partial \varrho}\, d\varrho = \int_0^\infty r i \frac{\partial c}{\partial r}\, dr\,.$$

This same expression was derived formerly by *Pedersen* (7).

The second moment

Putting $n = 1$ or $i = 2$ one can derive from [62] the following expression for the second moment in respect to ϱ:

$$\nu_2(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho_0^2}\sum_{k=0}^{\infty}[\varrho_0{}^{2(k+1)}]/k! = c_0 e^{-2\beta t}\varrho_0{}^2\,. \qquad [65]$$

As $r^2 = 4D\alpha t\,\varrho^2$ or $\nu_2(r)$ being equal to $4D\alpha t\,\nu_2(\varrho)$ the second moment in respect to r may be obtained immediately from [65]:

$$\nu_2(r) = c_0 e^{-2\beta t}\cdot 4D\alpha t\,\varrho_0{}^2 = c_0 r_0{}^2\,. \qquad [66]$$

Eq. [66] can be used for estimation of the initial concentration, as $[\nu_2(r)]/r_0{}^2 = c_0$. A similar relation was obtained already by *Klainer* and *Kegeles* (8), *Gosting* (9), *Baldwin* (10) and by *Gutfreund* and *Ogston* (11).

The fourth moment

Putting $n = 2$ or $i = 4$ into eq. [62] the fourth moment in respect to ϱ may be evaluated as follows:

$$\nu_4(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t}e^{-\varrho_0^2}\sum_{k=0}^{\infty}[\varrho_0{}^{2(k+1)}(k+2)!]/[k!(k+1)!]$$

$$= c_0 e^{-2\beta t}\, e^{-\varrho_0^2}\,(2\,\varrho_0{}^2 e^{\varrho_0^2} + \varrho_0{}^4 e^{\varrho_0^2}) \qquad [67]$$

and finally:

$$\nu_4(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t}(\varrho_0{}^4 + 2\,\varrho_0{}^2)\,. \qquad [68]$$

The fourth moment in respect to r will be given by:

$$\nu_4(r) = c_0\,(r_0{}^4 e^{2\beta t} + 8\,r_0{}^2 D\alpha t)\,. \qquad [69]$$

b. The derivation of the odd moments

The moments $\nu_1(\varrho)$ for $i = 2n + 1$ will be called the odd moments. Starting again

from eq. [60] and substituting $i = 2n + 1$ one obtains:

$$v_{2n+1}(\varrho) = 2 c_0 e^{-2\beta t} e^{-\varrho_0^2} \sum_{k=0}^{\infty} \{[\varrho_0^{2(k+1)}]/[k!\,(k+1)!]\} \int_0^{\infty} e^{-\varrho^2} \varrho^{2(k+n+1)}\, d\varrho\,. \qquad [70]$$

The value of integral which appears on the right side of [70] is given by:

$$\int_0^{\infty} e^{-\varrho^2} \varrho^{2(k+n+1)}\, d\varrho = [(\pi)^{1/2}\,(2k + 2n + 1)!!]/(2^{k+n+2})\,. \qquad [71]$$

Substituting [71] into [70] one can derive the general expressions for the odd moments of order $i = 2n + 1$.

$$v_{2n+1}(\varrho) = 2 c_0 e^{-2\beta t} (\pi)^{1/2} e^{-\varrho_0^2} \sum_{k=0}^{\infty} [\varrho_0^{2(k+1)}\,(2k + 2n + 1)!!]/[2^{k+n+2}\, k!\,(k+1)!]\,. \qquad [72]$$

The first and the third moment

Putting $n = 0$ or $i = 1$ into [72] one obtains the first moment in respect to ϱ:

$$v_1(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t} (\pi)^{1/2} e^{-\varrho_0^2} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right)^{k+1} (2k+1)!!\right] \Big/ [k!\,(k+1)!]\,. \qquad [73]$$

Analogously putting $n = 1$ or $i = 3$ into [72], the third moment will be derived as follows:

$$v_3(\varrho) = \frac{1}{2} c_0 (\pi)^{1/2} e^{-2\beta t} e^{-\varrho_0^2} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right)^{k+1} (2k+3)!!\right] \Big/ [k!\,(k+1)!]\,. \qquad [74]$$

c. Derivation of compact and approximated expressions for odd moments

The expressions for $v_1(\varrho)$, eq. [73], and for $v_3(\varrho)$, eq. [74], are rather tedious for routine work. The attempt will be then made to transform them into compact and tabulated functions. At first the series which appeared in [73] will be denoted with y, and $(\varrho_0^2)/2$ will be replaced with x.

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} [x^{k+1} \cdot (2k+1)!!]/[k!\,(k+1)!]\,. \qquad [75]$$

The first and the second derivatives of y in respect to x can be given as follows:

$$y' = \sum_{k=0}^{\infty} [x^k \cdot (2k+1)!!]/[k!\,k!] \qquad [76a]$$

and

$$y'' = \sum_{k=1}^{\infty} [x^{k-1} \cdot (2k+1)!!]/[(k-1)!\,k!]$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} [x^k \cdot (2k+3)!!]/[k!\,(k+1)!]\,. \qquad [76b]$$

The following differential equation then characterises the relations between x, y, y' and y'':

$$y'' - 2y' - y/x = 0\,. \qquad [77]$$

Eq. [77] can be proved setting [75], [76a], and [76b] into [77]. It can be easily shown that the following identity for each term of x is held:

$$[x^k \cdot (2k+3)!!]/[k!\,(k+1)!] - [2x^k\,(2k+1)!!]/[k!\,k!] - [x^k\,(2k+1)!!]/[k!\,(k+1)!] = 0\,. \qquad [78]$$

Supposing $y = x \cdot e^x w$ a new differential equation for w can be derived from [77]:

$$xw'' + 2w' - w(1+x) = 0\,. \qquad [79]$$

Eq. [79] can be easily solved with help of hypergeometric degenerated functions. The special solution w_1 can then be derived:

$$w_1 = I_0(x) + I_1(x)\,, \qquad [80]$$

where $I_0(x)$ and $I_1(x)$ are *Bessel* complex functions of order zero and one in correspondence.

The special solution w_1 of eq. [79] indicates that as a special solution for eq. [77] can be used y_1 defined by [81]:

$$y_1 = x \cdot e^x [I_0(x) + I_1(x)]\,. \qquad [81]$$

It can be easily shown that [81] is of course a special solution of eq. [77]. It can be proved too that the function y_1 given in eq. [81] is identical with the series y defined in [75].

Using [81] and [73] the first moment in respect to ϱ will be given by the following exact expression:

$$v_1(\varrho) = c_0 (\pi)^{1/2} e^{-2\beta t} e^{-\varrho_0^2/2} \frac{\varrho_0^2}{2} \left[I_0\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right) + I_1\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right)\right]\,. \qquad [82]$$

A similar way may be now applied to transform the third moment into a compact form. Denoting the series in [74] as z and $(\varrho_0^2)/2$ as x it can be written:

$$z = \sum_{k=0}^{\infty} [x^{k+1}(2k+3)!!]/[k!(k+1)!]. \quad [83]$$

As both series y and z have this same variable x it is possible to show using [76] and [75] that the following relation is held:

$$\frac{d}{dx}[2x^{1/2}y] = x^{-1/2}y + 2x^{1/2}\frac{dy}{dx}$$

$$= x^{-1/2}\sum_{k=0}^{\infty}[x^{k+1}(2k+3)!!]/[k!(k+1)!] = x^{-1/2}z \quad [84]$$

or

$$z = y + 2xy'. \quad [85]$$

The first derivatives of y in respect to x can be expressed due to [81] by:

$$y' = e^x[(2x+1)I_0(x) + 2xI_1(x)]. \quad [86]$$

Substituting [86] and [81] into [85] one can find the function z:

$$z = xe^x[(4x+3)I_0(x) + (4x+1)I_1(x)]. \quad [87]$$

Analogously to the treatment given in case of the first moment, the function z can be found too solving the differential equation:

$$z'' - 2z' - (3z)/x = 0, \quad [88]$$

which holds for the series [83].

Substituting [87] into [74] one can obtain the exact compact expression for the third moment:

$$\nu_3(\varrho) = c_0(\pi)^{1/2}e^{-2\beta t}e^{-\varrho_0^2/2} \cdot \frac{\varrho_0^2}{4}\left[(2\varrho_0^2+3)I_0\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right) + (2\varrho_0^2+1)I_1\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right)\right]. \quad [89]$$

During the routine work with the exact expressions for the $\nu_1(\varrho)$, eq. [82], and for $\nu_3(\varrho)$, eq. [89], difficulties are expected, because the available tables of *Bessel* functions do not include such high arguments as these which yield on the usual experimental conditions. These difficulties may, however, be easily omitted, as it is possible to expand the *Bessel* complex functions, having high arguments in very fast converging assymptotical series:

$$I_0\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right) = \frac{e^{\varrho_0^2/2}}{(\pi\varrho_0^2)^{1/2}} \cdot \left(1 + \frac{1^2}{1!\,4\varrho_0^2} + \frac{1^2\cdot 3^2}{2!\,16\varrho_0^4} + \frac{1^2\cdot 3^2\cdot 5^2}{3!\,64\varrho_0^6} + \cdots\right) \quad [90]$$

and

$$I_1\left(\frac{\varrho_0^2}{2}\right) = \frac{e^{\varrho_0^2/2}}{(\pi\varrho_0^2)^{1/2}}\left(1 + \frac{1^2-4}{1!\,4\varrho_0^2} + \frac{(1^2-4)(3^2-4)}{2!\,16\varrho_0^4} + \frac{(1^2-4)(3^2-4)(5^2-4)}{3!\,64\varrho_0^6} + \cdots\right). \quad [91]$$

Substituting [90] and [91] into eqs. [82] and [89], one obtains approximated expressions for odd moments in respect to ϱ:

$$\nu_1(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t}\varrho_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{4\varrho_0^2} - \frac{3}{32\varrho_0^4} - \frac{15}{128\varrho_0^6} - \frac{525}{2048\varrho_0^8} - \cdots\right) \quad [92]$$

and

$$\nu_3(\varrho) = c_0 e^{-2\beta t}\varrho_0^3 \cdot \left(1 + \frac{3}{4\varrho_0^2} - \frac{3}{32\varrho_0^4} - \frac{3}{128\varrho_0^6} - \frac{45}{2048\varrho_0^8} - \cdots\right). \quad [93]$$

The approximated expressions for odd moments in respect to r will be given by:

$$\nu_1(r) = c_0 e^{-\beta t} r_0\left(1 - \frac{1}{4\varrho_0^2} - \cdots\right) \quad [92a]$$

and

$$\nu_3(r) = c_0 e^{\beta t} r_0^3\left(1 + \frac{3}{4\varrho_0^2} - \cdots\right). \quad [93a]$$

d. Derivation of reduced and statistical moments

The reduced moment of order i, $\bar{\nu}_i$, will be defined as a ratio: ν_i/ν_0.

Remembering that $\nu_0(\varrho) = \nu_0(r) = c_0 e^{-2\beta t}$ the reduced moments in respect to r can be obtained from eqs. [64], [92a], [66], [93a], and [69]:

$$\bar{\nu}_1(r) = (r_0 e^{\beta t})\left(1 - \frac{1}{4\varrho_0^2} - \cdots\right) \quad [94a]$$

$$\bar{\nu}_2(r) = (r_0 e^{\beta t})^2 \quad [94b]$$

$$\bar{\nu}_3(r) = (r_0 e^{\beta t})^3\left(1 + \frac{3}{4\varrho_0^2} - \cdots\right) \quad [94c]$$

$$\bar{\nu}_4(r) = (r_0 e^{\beta t})^4\left(1 + \frac{2}{\varrho_0^2}\right). \quad [94d]$$

The derivation of statistical moments $\mu_2(r)$, $\mu_3(r)$ and $\mu_4(r)$ will be made according to their definitions.

As the second statistical moment $\mu_2(r) = \bar{\nu}_2(r) - \bar{\nu}_1^2(r)$, its expression will be given immediately:

$$\mu_2(r) = (2D\alpha t)\left(1 + \frac{1}{4\varrho_0^2} + \frac{3}{8\varrho_0^4} + \frac{57}{64\varrho_0^6} + \cdots\right). \quad [95]$$

On the other hand $\mu_2(r) = \sigma^2(r)$ where σ is the standard deviation of the gradient curve. Using [95] it is evident that:

$$\sigma(r) = (2D\alpha t)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{1}{8\varrho_0^2} + \frac{23}{128\varrho_0^4} + \frac{433}{1024\varrho_0^6} + \cdots\right). \quad [96]$$

The equation

$$\mu_3(r) = \bar{\nu}_3(r) - 3\bar{\nu}_2(r)\bar{\nu}_1(r) + 2\bar{\nu}_1^3(r)$$

is held for the third statistical moment. Substituting the corresponding values of $\bar{\nu}_i(r)$ given in eqs. [94a], [94b], and [94c] one can write:

$$\mu_3(r) = -\frac{(2)^{1/2}}{4\,\varrho_0^3}(2\,D\alpha t)^{3/2}\left(1+\frac{27}{8\,\varrho_0^2}+\cdots\right). \quad [97]$$

Similarly the fourth statistical moment will be evaluated substituting eqs. [94a, b, c, and d] into the following relation:

$$\mu_4(r) = \bar{\nu}_4(r) - 4\bar{\nu}_3(r)\bar{\nu}_1(r) + 6\bar{\nu}_2(r)\bar{\nu}_1^2(r) - 3\bar{\nu}_1^4(r):$$

The derived expression is given by [98]:

$$\mu_4(r) = 3(2\,D\alpha t)^2\left(1+\frac{1}{2\,\varrho_0^2}+\frac{17}{16\,\varrho_0^4}+\cdots\right). \quad [98]$$

With the help of the expressions derived for statistical moments, one can obtain at once the skewness γ_1 of the gradient curve:

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3(r)}{\sigma^3(r)} = -\frac{(2)^{1/2}}{4\,\varrho_0^3}\left(1+\frac{3}{\varrho_0^2}+\cdots\right) \quad [99]$$

and similarly the kurtosis, γ_2:

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4(r)}{\sigma^4(r)} = 3\left(1+\frac{1}{4\,\varrho_0^4}+\cdots\right). \quad [100]$$

It is then evident that the excess of the gradient curve, or the difference between its kurtosis and the kurtosis of a *Gaussian* one will be given by:

$$\gamma_3 - 3 = \frac{3}{4\,\varrho_0^4}+\cdots. \quad [101]$$

As a consequence of the statistical analysis, it is evident that as $\lim_{t\to 0}(\varrho_0^{-1}) = 0$, the excess of the gradient curve tends for $t \to 0$ to zero according to eq. [101], the skewness defined in [99] disappears and the standard deviation tends to $(2\,D\alpha t)^{1/2}$. Generally, the gradient function obtained in the sector-shaped cell converts at $t = 0$ into a real *Gaussian* curve, and its deviation from this form and asymmetry increase with time. It is obvious too from the expression:

$$\varrho_0^{-1} = (4D\alpha t)^{1/2}/(r_0\,e^{\beta t})$$

that for small molecules having large D, the asymmetry of the gradient curve grows more rapid then in the case of large molecules. On the contrary, the asymmetry diminishes with the increasing values of r_0, it is, if the gradient curve is far from the axis of rotation. Finally it is of interest to note that because of the factor $\alpha^{1/2}\,e^{-\beta t} \approx 1 - \frac{1}{2}\beta t$ included in ϱ_0^{-1} the asymmetry decreases in strong centrifugal fields and obtains a maximum in case of a diffusion alone, if $\beta = 0$. The conclusion may be then made, that the asymmetry is caused chiefly by the sectorial shape of the cell.

V. The statistical analysis of a gradient curve obtained in a rectangular cell

a. The derivation of the usual moments

Defining the usual moment of order i similarly to the definition, given in chapter II:

$$\nu_i(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^i \frac{\partial c}{\partial x}\,dx,$$

and starting in the case of a rectangular cell from eq. [16], one can derive the zero moment at once:

$$\nu_0(x) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial c}{\partial x}\,dx$$

$$= \frac{c_0\,e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-x_0\,e^{\beta t})^2}{4D\alpha t}}\,d\,\frac{(x-x_0\,e^{\beta t})}{(4\,D\alpha\,t)^{1/2}} = c_0\,e^{-\beta t}. \quad [102]$$

Putting $(x)/(4\,D\,\alpha\,t)^{1/2} = \xi$ and $(x_0 e^{\beta t})/(4\,D\,\alpha\,t)^{1/2} = \xi_0$ the following relation will be introduced instead of eq. [16]:

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{c_0\,e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}}\,e^{-(\xi-\xi_0)^2}. \quad [103]$$

In the new coordinates ξ the moment of order i will be given by:

$$\nu_i(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty}\xi^i\left(\frac{\partial c}{\partial \xi}\right)d\xi = \frac{c_0\,e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\xi^i e^{-(\xi-\xi_0)^2}\,d\xi. \quad [104]$$

Denoting the difference $\xi - \xi_0$ as η it is possible to convert eq. [104] into the following expression:

$$\nu_i(\xi) = \frac{c_0\,e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}(\eta+\xi_0)^i\,e^{-\eta^2}\,d\eta. \quad [105]$$

The integral appearing on the right side of eq. [105] may be developed into a polynom:

$$\sum_{k=0}^{i}\binom{i}{k}\xi_0^{\,i-k}\int_{-\infty}^{+\infty}\eta^k\,e^{-\eta^2}\,d\eta.$$

Denoting the new integrals of the polynom as

$$J_k = \int_{-\infty}^{+\infty}\eta^k\,e^{-\eta^2}\,d\eta,$$

it can be easily shown that if k is an even number, it is if $k = 2a$, the integral J_{2a} is equal:

$$J_{2a} = \int_{-\infty}^{+\infty}\eta^{2a}\,e^{-\eta^2}\,d\eta = \frac{(\pi)^{1/2}\,(2a-1)!!}{2^a} \quad [106]$$

e. g.:

$$J_0 = (\pi)^{1/2}; \quad J_2 = \frac{1}{2}(\pi)^{1/2}; \quad J_4 = \frac{3}{4}(\pi)^{1/2} \text{ a. s. o.}$$

If k is an odd number, it is if $k = 2a + 1$; the integral J_{2a+1} can be evaluated as follows:

$$J_{2a+1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^{2a+1} e^{-\eta^2} d\eta = 0 . \qquad [107]$$

The estimation of the moments may be now easily attained with the help of expressions [105], [106], and [107].

The formula of the first moment in respect to ξ is given by:

$$\nu_1(\xi) = \frac{c_0 e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta + \xi_0) e^{-\eta^2} d\eta$$

$$= \frac{c_0 e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}} (J_1 + \xi_0 J_2) = c_0 e^{-\beta t} \xi_0 . \qquad [108]$$

This same moment in respect to x will be expressed as follows:

$$\nu_1(x) = c_0 x_0 . \qquad [109]$$

It is of interest to note that as $[\nu_1(x)]/(x_0) = c_0$ it is possible to estimate the initial concentration of a solution given in the rectangular cell with the help of the first moment derived from the gradient curve.

Derivation of the second moment will be made analogously:

$$\nu_2(\xi) = \frac{c_0 e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta + \xi_0)^2 e^{-\eta^2} d\eta$$

$$= \frac{c_0 e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}} (J_2 + 2\xi_0 J_1 + \xi_0^2 J_0) = c_0 e^{-\beta t} \left(\xi_0^2 + \frac{1}{2}\right). \qquad [110]$$

And this same moment in respect to x is given by:

$$\nu_2(x) = c_0 e^{\beta t} x_0^2 \left(1 + \frac{2 D \alpha t}{x_0^2 e^{2\beta t}}\right). \qquad [110a]$$

The third moment is expressed as follows:

$$\nu_3(\xi) = \frac{c_0 e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta + \xi_0)^3 e^{-\eta^2} d\eta$$

$$= c_0 e^{-\beta t} \left(\xi_0^3 + \frac{3}{2}\xi_0\right) \qquad [111]$$

or in respect to x:

$$\nu_3(x) = c_0 x_0^3 e^{2\beta t} \left(1 + \frac{6 D \alpha t}{r_0^2 e^{2\beta t}}\right). \qquad [111a]$$

The fourth moment finally will be obtained by [112]:

$$\nu_4(\xi) = \frac{c_0 e^{-\beta t}}{(\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta + \xi_0)^4 e^{-\eta^2} d\eta$$

$$= c_0 e^{-\beta t} \left(\xi_0^4 + 3\xi_0^2 + \frac{3}{4}\right) \qquad [112]$$

or in respect to x:

$$\nu_4(x) = c_0 x_0^4 e^{3\beta t} \left[1 + \frac{12 D \alpha t}{(x_0 e^{\beta t})^2} + \frac{12 (D \alpha t)^2}{(x_0 e^{\beta t})^4}\right]. \qquad [112a]$$

b. The derivation of the reduced and the statistical moments

The reduced moment of order i, defined as $\bar{\nu}_i = (\nu_i)/(\nu_0)$ will be derived immediately in respect to ξ from eqs. [102], [108], [110], [111], and [112]:

$$\bar{\nu}_1(\xi) = \xi_0 \qquad [113a]$$

$$\bar{\nu}_2(\xi) = \xi_0^2 + \frac{1}{2} \qquad [113b]$$

$$\bar{\nu}_3(\xi) = \xi_0^3 + \frac{2}{3}\xi_0 \qquad [113c]$$

$$\bar{\nu}_4(\xi) = \xi_0^4 + 3\xi_0^2 + \frac{3}{4} . \qquad [113d]$$

Remembering that $\nu_i(x) = (4 D \alpha t)^{i/2} \nu_i(\xi)$ one can express the reduced moments in respect to x as follows:

$$\bar{\nu}_1(x) = x_0 e^{\beta t} \qquad [114a]$$

$$\bar{\nu}_2(x) = x_0^2 e^{2\beta t} + 2 D \alpha t \qquad [114b]$$

$$\bar{\nu}_3(x) = x_0^3 e^{3\beta t} + 6 D \alpha t x_0 e^{\beta t} \qquad [114c]$$

$$\bar{\nu}_4(x) = x_0^4 e^{4\beta t} + 12 D \alpha t x_0^2 e^{2\beta t} + 12 D^2 \alpha^2 t^2 . \qquad [114d]$$

The statistical moments in respect to ξ will be derived from eqs. [113a], [113b], [113c], and [113d].

The second statistical moment, $\mu_2(\xi)$:

$$\mu_2(\xi) = \bar{\nu}_2(\xi) - \bar{\nu}_1^2(\xi) = \frac{1}{2} . \qquad [115]$$

The third statistical moment, $\mu_3(\xi)$:

$$\mu_3(\xi) = \bar{\nu}_3(\xi) - 3\bar{\nu}_2(\xi)\bar{\nu}_1(\xi) + 2\bar{\nu}_1^3(\xi) = 0 . \qquad [116]$$

The fourth statistical moment:

$$\mu_4(\xi) = \bar{\nu}_4(\xi) - 4\bar{\nu}_3(\xi)\bar{\nu}_1(\xi) + 6\bar{\nu}_2(\xi)\cdot\bar{\nu}_1^2(\xi) - 3\bar{\nu}_1^4(\xi) = \frac{3}{4} . \qquad [117]$$

The statistical moments in respect to x will be now given as follows:

The second statistical moment in respect to x:

$$\mu_2(x) = 2 D \alpha t . \qquad [118]$$

The standard deviation is then equal:

$$\sigma(x) = [\mu_2(x)]^{1/2} = (2 D \alpha t)^{1/2} . \qquad [119]$$

As the third statistical moment in respect to x: $\mu_3(x) = \mu_3(\xi) = 0$, the skewness of the gradient curve is equal to zero:

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3(x)}{\sigma^3(x)} = 0 . \qquad [120]$$

The fourth statistical moment in respect to x is given by:

$$\mu_4(x) = 12 (D \alpha t)^2 . \qquad [121]$$

The kurtosis of the gradient curve, γ_2, can now be easily obtained:

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4(x)}{\sigma^4(x)} = 3\,. \qquad [122]$$

It is evident from eqs. [118], [120] and [122] that the gradient function obtained in a rectangular cell is represented with a typical exact *Gaussian* curve. Because of its symmetry it is much easier to evaluate the constants s and D from such a curve than from a curve obtained in a sector-shaped cell, as the simplicity of the formulas is independent from the time.

VI. The evaluation of β and D from the expressions for the moments

As β and D are involved in formulas derived for the moments, it may be recommended to use the method of these moments for evaluation of the sedimentation and the diffusion constants.

The approximating evaluation of β after a short period of sedimentation can easily be obtained in the case of a sector-shaped cell with the help of a first reduced moment with respect to r. Using eq. [94a] one obtains for not very small molecules:

$$\ln \frac{\bar{\nu}_1(r)}{r_0} = \beta t\,. \qquad [123]$$

For extremely small molecules, provided that the sedimentation was carried out during a relatively short period, the expression of the first moment derived from eq. [94a] will be transformed as follows:

$$\bar{\nu}_1(r) = r_0 e^{\beta t}\left[1 - \frac{D\alpha t}{(r e^{\beta t})^2}\right] \approx r_0(1+\beta t) - \frac{Dt}{r_0} \approx r_0\left[1 + \left(\beta - \frac{D}{r_0^2}\right)t\right]. \qquad [124]$$

Denoting as β^* the sedimentation factor obtained due to eq. [123] and as β the corrected factor from [124] it is obvious that:

$$\beta = \beta^* + \frac{D}{r_0^2}\,. \qquad [125]$$

The sedimentation factor β may, however, be evaluated exactly with the help of the second reduced moment. From [94b] one can write:

$$\ln \frac{\bar{\nu}_2(r)}{r_0^2} = 2\beta t\,. \qquad [126]$$

This method may be used even in case of very small molecules or a long duration of ultracentrifugal experiments.

The advantage of reduced moments for routine work results from their independence from the magnifying optical factor along the coordinate of gradients.

The calculations due to expressions of the usual moments need the magnifying factors along the r-coordinate as well as along the coordinate of gradients. This second factor may, however, be easily proved taking into account the known initial concentration, c_0 and using the expression for the second moment, given in eq. [66]: $c_0 = [\nu_2(r)]/(r_0^2)$.

The sedimentation factor may be obtained straight forwardly from the zero moment, eq. [64]:

$$\ln \frac{c_0}{\nu_0(r)} = \beta t\,. \qquad [127]$$

Following a similar method, the other moments can be adopted too for estimation of the constants β and D.

It should be remarked that most of the planimeters available for routine work have relatively short arms and are not sufficient for the estimation of moments in respect to the axis of rotation. This difficulty may, however, be easily overcome measuring the moments in respect to any desirable ordinate in distance l from origin and, remembering that the moments found in the new coordinate $\zeta = r - l$ must obey the following laws:

For the first moment:

$$\nu_1(r) = \int_0^\infty r\frac{\partial c}{\partial r}\,dr = \int_0^\infty (l+\zeta)\frac{\partial c}{\partial r}\,dr = l\,\nu_0(\zeta) + \nu_1(\zeta)\,. \qquad [128]$$

Similarly for the second moment:

$$\nu_2(r) = \int_0^\infty (l+\zeta)^2\frac{\partial c}{\partial r}\,dr = l^2\nu_0(\zeta) + 2\,l\,\nu_1(\zeta) + \nu_2(\zeta)\,. \qquad [129]$$

As $\nu_0(r) = \nu_0(\zeta)$ the derived reduced moments may be given as follows:

$$\bar{\nu}_1(r) = \bar{\nu}_1(\zeta) + l\,; \qquad [130]$$

$$\bar{\nu}_2(r) = \bar{\nu}_2(\zeta) + 2\,l\,\bar{\nu}_1(\zeta) + l^2\,. \qquad [131]$$

a. s. o.

Factor β if estimated can now be used for evaluation of D. The diffusion constant can also be obtained by various methods. Using e. g. the expression for the second statistical moment given in eq. [95] it can be written:

$$\lim_{t\to 0}\frac{\mu_2(r)}{2\alpha t} = D\lim_{t\to 0}\left(1 + \frac{1}{4\varrho_0^2} + \cdots\right) = D\,. \qquad [132]$$

Drawing the function $[\mu_2(r)]/(2\alpha)$ vrs. t one can find D from the slope at point $t = 0$.

Adopting the method of moments in the case of curves obtained in a rectangular cell, it should be born in mind, that if the magnifying factors are known, c_0 can be estimated according to the expression for the first moment, eq. [109] or, conversely, with the help of the given c_0, one of the magnifying factors can be proved, as $c_0 = [\nu_1(x)/x_0]$. From the zero moment, eq. [102], the constant β may be evaluated by:

$$\ln \frac{c_0}{\nu_0(x)} = \beta t . \qquad [133]$$

As the first moment is in the case under consideration identical with the ordinate $e^{\beta t}$ and thus with the maximal gradient too, its displacement can be helpful for estimation of β due to the well known *Svedberg* method.

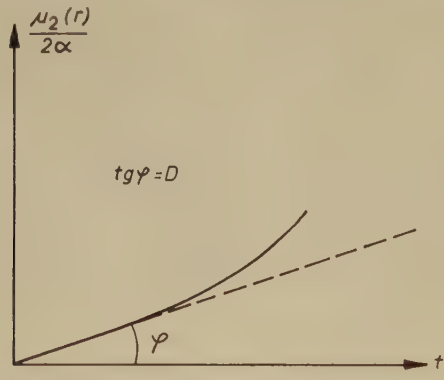


Fig. 4. The time dependence of the function $\frac{\mu_2(r)}{2\alpha}$

Another way for evaluation of β can be applied, using the expression [114a] given for the first reduced moment:

$$\ln \frac{\bar{\nu}_1(x)}{x_0} = \beta t . \qquad [134]$$

Analogically to a treatment carried out in the case of a sector-shaped cell, D can be estimated in this case too with the help of the second statistical moment, eq. [118], second reduced moment, eq. [114b] a. s. o.

VII. Polydispersity

Consider a system of dissolved molecules composed of fractions having the same optical density and the same partial specific volume. It will be additionally assumed that the solution under consideration is an ideal one, that the cross coefficients of the fractions may be neglected and that not any one of possible perturbations is permitted. For evaluation of such a system some methods were formerly adopted, including development of various continuous distribution functions. Another attempt will be made by introducing here a discrete number of representatives of real fractions instead of extending their number to infinity.

Knowing the initial concentration $c_0 f_i$ of each of these representatives, its sedimentation factor β_i and diffusion constant D_i it is possible to draw the general distribution function of β; D or β/D in respect to the whole polydisperse system under consideration. As a matter of fact one from three necessary sets of variables: $\beta_i's$; $f_i's$ and $D_i's$ can be chosen quite arbitrarily. But for the sake of certainty it is proposed to obtain the set of $\beta_i's$ using the "Three-points-method" and evaluating the various β coefficients from different zones of a gradient curve. It should, however, be remembered that for this purpose it is more convenient to use the gradient curve obtained after a more considerable period of sedimentation that on such conditions the various fractions have already been sufficiently separated. It is obvious that the values of β_i and D_i obtained in this way, corresponding to new polydisperse average values $\langle\beta\rangle_i$ and $\langle D\rangle_i$, as in each zone, are represented all possible components of the system. In spite of this it can be assumed that such β_i coincides with any dominant fraction in the zone, or at least it can only be viewed as an arbitrarily chosen representative. The obtained value of $\langle D\rangle_i$ need not necessarily be identical with the diffusion constant which corresponds with the fraction having β_i. But it can be easily proved that the obtained $\langle D\rangle_i$ tends to real D_i, if the time of the sedimentation process tends to infinity.

From the additivity of moments the frequencies f_i can be evaluated in various ways:

In the case of the sector-shaped cell one can use the relation for the zero moment:

$$\frac{\nu_0(r)}{c_0} = \sum_{i=1}^{n} f_i e^{-2\beta_i t} . \qquad [135]$$

For strong centrifugal fields and relatively short periods of sedimentation, the expression for the first moment can be useful, as:

$$\frac{\nu_1(r)}{r_0 c_0} = \sum_{i=1}^{n} f_i e^{-2\beta_i t} . \qquad [136]$$

The initial concentration can be proved using the expression for the second moment

and assuming $\sum_{i=1}^{n} f_i = 1$:

$$\frac{v_2(r)}{r_0^2} = c_0 \sum_{i=1}^{n} f_i = c_0 . \qquad [137]$$

For the chosen n values of $\beta_i's$ the according $e^{-2\beta_i t}$ may be calculated at each given t.

Adopting eq. [136] for the curve made at time t_j after the beginning of the sedimentation and setting $[v_2(r)]/c_0 = g_j$ and $e^{-2\beta_i t_j} = a_{ji}$ the eq. [136] will be transformed into the following expression:

$$g_j = \sum_{i=1}^{n} f_i a_{ji} . \qquad [138]$$

From n various pictures made at different times one can obtain a set of linear equations:

$$\left.\begin{aligned} g_1 &= \sum_{i=1}^{n} f_i a_{1i} \\ g_2 &= \sum_{i=1}^{n} f_i a_{2i} \\ &\vdots \\ g_n &= \sum_{i=1}^{n} f_i a_{ni} \end{aligned}\right\} . \qquad [138a]$$

The following determinant A will be now introduced:

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & & & \vdots \\ \vdots & & & \\ a_{n1} & \cdots & & a_{nn} \end{vmatrix} \qquad [139]$$

and the determinant F_i too derived from A in which instead of the column i:

$$\begin{matrix} a_{1i} \\ \vdots \\ a_{ni} \end{matrix}$$

the column

$$\begin{matrix} g_1 \\ \vdots \\ g_n \end{matrix}$$

was placed:

$$F_i = \begin{array}{c} 1; \quad (i-1); i; \quad n \\ \left|\begin{matrix} a_{11} \cdots a_{1,i-1} & g_1 & \cdots a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \\ a_{n1} \cdots a_{n,i-1} & g_n & \cdots a_{nn} \end{matrix}\right| \end{array} . \qquad [140]$$

The desired frequencies $f_1 \ldots f_n$ may be now expressed by:

$$f_1 = \frac{F_1}{A}; \quad f_2 = \frac{F_2}{A}; \ldots f_n = \frac{F_n}{A} . \qquad [141]$$

Knowing frequencies f_1, $f_2 \ldots f_n$ corresponding for each β_i the distribution of the sedimentation factor can be easily shown. If the accuracy according to $\langle D \rangle_i$ obtained by the "Three-points-method" is satisfactory, the distribution of molecular weight can be obtained too, by means of the representing fractions.

For more exact investigation it is, however, recommended to repeat the experiment of sedimentation of the solution under consideration during a relatively long period, using a weak centrifugal field.

The second term of the first moment of the experimental curve obtained in such conditions can not be neglected any further, and the eq. [136] should be now converted into:

$$\frac{v_1(r)}{c_0 r_0} = \sum_{i=1}^{n} f_1 e^{-\beta_i t} - \sum_{i=1}^{n} (f_1 \alpha_i e^{-3\beta_i t} r_0^{-2} t) D_i \qquad [142]$$

or:

$$h = \sum_{i=1}^{n} f_i e^{-\beta_i t} - \frac{v_1(r)}{c_0 r_0} = \sum_{i=1}^{n} (f_i \alpha_i e^{-3\beta_i t} r_0^{-2} t) D_i . \qquad [142a]$$

From n various pictures obtained at different times, a set of equations analogous to [142a] can be composed. Denoting as $b_{ji} = f_i \alpha_{ji} e^{-3\beta_i t_j} r_0^{-2} t_j$ the factor appearing in [142a] for a curve obtained at time t_j, the above mentioned set may be written as follows:

$$\left.\begin{aligned} h_1 &= \sum_{i=1}^{n} b_{1i} D_i \\ &\vdots \\ h_n &= \sum_{i=1}^{n} b_{ni} D_i \end{aligned}\right| . \qquad [143]$$

This set of linear equations can be solved also with the help of determinants similarly to the set given by eq. [138a].

It is obvious that the usual accuracy of the experimental curve does not take into account the very fine differences between the fractions and therefore the amount of the representatives is in reality very small. For such a case the calculation of the determinants is not a very difficult task and may be carried out by means of the routine technique of the laboratory. In case of a further development of the optical system of the ultracentrifuge it will be perhaps possible to obtain a considerable number of different representatives from the centrifugal curve. On these conditions the direct evaluation of the determinants may cause some difficulties and the using of one of many types of diagonalisators may be preferred.

The above suggested method for estimation of polydispersity may be adopted analogically for the gradient curves obtained in a rectangular cell. The detailed equations however must be applied due to the correct expressions for the moments in such a case. As the first moment obtained for a rectan-

gular cell $\nu_1(x)$ is equal to $c_0 x_0$, eq. [109], it may be used for estimation of the initial concentration, c_0. The evaluation of $\beta_i's$ may be carried out with the help of the zero moment, eq. [102], as:

$$\frac{\nu_0(x)}{c_0} = \sum_{i=1}^{n} f_i\, e^{-\beta_i t}\,. \qquad [144]$$

Using the formula for the second moment, due to eq. [110]:

$$\frac{\nu_2(x)}{c_0} = \sum_{i=1}^{n} (f_i\, e^{\beta_i t}\, x_0^2 - 2\, f_i\, D_i\, \alpha_i\, e^{-\beta_i t}\, t) \qquad [145]$$

one can compose the determinants for estimation of the frequencies using the experimental data obtained in a short period of sedimentation in a strong centrifugal field. In such a case the second term on the right side of [145] may be neglected and the equation includes the sets of $\beta_i's$ and $f_i's$ only. Repeating this experiment over a relatively long time but in a weak field, it is possible to evaluate the third set of $D_i's$ from the second term of eq. [145].

VIII. Discussion

a) Due to the given theory it is possible to derive some information about β and D from the form of the experimental gradient curve. It is evident that the proper results of calculation are tightly connected with the precision in which such a curve can be obtained. As a matter of fact the uncertainty which is still caused to-day by the insufficient old formulas is generally far beyond the uncertainty resulting from optical methods used in the ultracentrifugal experimental technique. The development, however, of the exact mathematical theory of sedimentation calls for more rigorous experimental conditions, leading to a fine and precise curve, as well as to a sharp and accurate base line. The *Philpot-Svensson* method is not always suitable for the new formulas, as it gives blurred and non-homogeneous gradient curves. The *Lamm* system and the interference pattern may perhaps deliver sufficiently exact curves, but these methods need rather tedious calculation and graphical work. The now optical system developed by *Stams* ("Phywe" Plants at Göttingen, Germany) and adopted for the ultracentrifugal technique seems to be suitable for the calculations due to the above elaborated theory.

b) Analogical problems arise in connection with another necessary attribute of the ultracentrifuge. As the *Brownian* motion is more sensitive, because of various perturbations, than a sedimentational flux, the proper estimation of D and the evaluation of heterogenity need a further development of the apparatus to assure yet more certainty of the following conditions:

1. Avoidance of fluctuations of temperature;
2. Constancy of angular velocity;
3. Avoidance of the precessional movement of the rotor;
4. Exclusion of any shakes appearing in the apparatus and its components;
5. Short period of acceleration of the rotor

a. s. o.

Acknowledgement

The author should like to express his gratitude to Prof. *Kurt Felix* for his support which enabled him to carry out this work.

Synopsis

From the expressions given in our previous work (1) new exact, as well as asymptotical formulas for the concentration gradients of the ultracentrifugal curve have been derived. The exact equations enabled the carrying out of the statistical analysis of a gradient curve and made it possible to obtain the proper expressions for the moments of this curve, for its skewness and kurtosis. With the help of the derived formulas new methods have been elaborated for the evaluation of the sedimentation constant s, diffusion constant D, and indirectly the ratio s/D. The "Method of Maximal Gradient", the "Three-points-method" and the method of the moments were especially emphasized. The determinants method on the other hand leads to the calculation of the distribution of the molecular weight by polydisperse systems.

The new expressions and methods of calculation were developed for the gradient curves obtained in the sector-shaped cells as well as in the rectangular ones.

Zusammenfassung

Aus den in unserer vorangehenden Arbeit gewonnenen Ausdrücken werden exakte sowie Näherungs-Formeln für den Konzentrationsgradienten bei Ultrazentrifugenkurven abgeleitet. Die exakten Gleichungen gestatten die Ausführung einer statistischen Analyse einer Gradientenkurve und ermöglichen die Gewinnung sauberer Ausdrücke für die Momente dieser Kurve für ihre Schiefe und Kurtosis. Mit Hilfe der abgeleiteten Formeln werden neue Methoden für die Ermittlung der Sedimentationskonstanten s, der Diffusionskonstanten D und indirekt des Verhältnisses s/D ausgearbeitet. Die Methode des „maximalen Gradienten", die „Dreipunktmethode" und die Methode der Momente werden bevorzugt behandelt. Die Determinantenmethode führt andererseits zur Berechnung von Molekulargewichtsverteilungen bei polydispersen Systemen.

Die neuen Ausdrücke und Berechnungsmethoden werden für Gradientenkurven sowohl für sektorförmige als auch rechtwinklige Zellen abgeleitet.

References

1) *Gehatia, M.* and *E. Katchalski*, J. Chem. Phys. **30**, 1334 (1959).
2) *Gehatia, M.*, Naturwiss. **46**, 108 (1959).
3) *Faxèn, O. H.*, Arkiv. Math. Astron. Fysik. **21** B, No. 3, 4 (1929).
4) *Heatley, A. H.*, Trans. Royal Soc. Canada (3) **37**, 13 (1943).
5) *Svedberg* und *Kai O. Pedersen*, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1939), pp. 20.
6) *Williams, J. W., K. E. van Holde, R. L. Baldwin* and *H. Fujita*, Chem. Rev. **58**, No. 4, 715 (1958).
7) See (5), pp. 16.
8) *Klainer, S. M.* and *G. Kegeles*, J. Phys. Chem. **59**, 952 (1955).
9) *Gotsing, L.*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1548 (1952).
10) *Baldwin, R. L.*, Biochem. J. **55**, 644 (1953).
11) *Gutfreund, H.* and *A. G. Ogston*, Biochem. J. **44**, 163 (1949).

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore-12 (India)

Time-Variation of Particle Size Distributions During Coalescence, Dispersion and Ultrasonic Emulsification

By E. S. Rajagopal

With 4 figures and 1 table

(Received June 16, 1959)

1. Introduction

In recent years, the variation of the particle sizes during several mechanical processes has attracted considerable attention. The classic investigation of *Smoluchowski* (1, 2) on the diffusional mechanism of the coagulation of colloids has been the starting point for these studies.

The extensive, but scattered, literature on this theme has not been appreciated by several workers. A brief bibliography of the recent extensions of the theory will include the diffusional growth of particles (3–6), heterodispersions (7–12), coagulation with potential barriers (13–16), condensation and coalescence (17–27), electrified aerosols (28 to 31), and evaporating aerosols (27, 32, 33). The experimental studies have been mostly on the coagulation of the ordinary disperse systems (34–43). The variation of the particle sizes during the breakage of the dispersed phases, e.g., grinding, pulverising, etc., has become important mainly in engineering applications. There have been several contributions to the understanding of the kinetics (44–59). The processes occurring during emulsification have also been studied (60–64). Some references on the earlier work can be found in these papers and in the treatises on the subject (65–67).

Most of the workers have considered the changes of the mean size of the particles and only *Schumann* (7), *Elton* et al (27), *Zebel* (12, 31) (also 83–85) have considered partly the changes in the size distribution during coalescence. This is not surprising since it is only recently that a satisfactory theory has been given for the evolution of the particle sizes (68). The variation of the size distribution during coalescence (§ 2), and the effect of the presence of dispersion on the mean sizes of the particles (§ 3) are here considered with some examples.

2. Variation of Size Distributions During Coalescence

Let $\Phi(x, t)\, dx$ be the number of particles per unit volume at time t in the volume range x to $x + dx$. Due to coalescences this Φ will change and it is assumed that $\Phi(x, 0)$ is known. The coalescence of two particles of volume u and v results in a new particle of volume $u + v$. Let the average number of coalescences per unit volume during the time interval dt between the particles of volume u to $u + du$ and those of volume v to $v + dv$ be

$$M(u, v, t)\, du\, dv\, dt = \Phi(u, t)\, \Phi(v, t)\, \Psi(u, v, t)\, du\, dv\, dt, \quad [1]$$

where the coalescence factor $\Psi(u, v, t)$ takes care of factors like the collision cross-sections, fraction of collisions resulting in coalescence, etc. Various specific mechanisms (like sedimentation and others) require the appropriate Ψ factors.

The coalescence of the particles of volume x with any other particle removes them from the volume state x. The coalescence of particles of volume y with those of $x - y\,(y \leqq x)$ gives the new particles of volume x. Thus

$$\frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^x \Phi(y,t)\, \Phi(x-y,t)\, \Psi(y, x-y, t)\, dy - \int_0^\infty \Phi(x, t)\, \Phi(y, t)\, \Psi(x, y, t)\, dy\,, \quad [2]$$

where it is assumed that (i) the total volume of the particles is conserved and (ii) n-tuple ($n > 2$) collisions are negligible. The factor $^1/_2$ occurs in the right side term since a pair of particles take part in a single coalescence.

If N_t is the total number of particles per unit volume at time t

$$N_t = \int_0^\infty \Phi(x, t)\, dx \qquad [3]$$

and

$$\frac{dN_t}{dt} = -\frac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty \Phi(x,t)\,\Phi(y,t)\,\Psi(x,y,t)\,dx\,dy\,. \qquad [4]$$

The equations [2] and [4] are the basic equations to be solved for each mechanism. In particular [4] can be more easily solved and used to check the theoretical calculations.

The simplest form of $\Psi(x, y, t) \equiv 2A$ (constant) has a backing in the *Smoluchowski* theory where $\Psi(x, y, t) = p \cdot 4kT/3\eta$ independent of x, y and t (69–70). In such a case

$$\frac{dN_t}{dt} = -\frac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty \Phi(x,t)\Phi(y,t)\cdot 2A\cdot dx\,dy = -AN_t^2. \qquad [5]$$

$$\frac{1}{N_t} - \frac{1}{N_0} = At\,;$$

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{(1+\alpha t)}\,;$$

$$\alpha = N_0 A\,. \qquad [6]$$

The presence of the convolution integral in the simplified form of [2], namely

$$\frac{\partial\Phi(x,t)}{\partial t} = A\int_0^x \Phi(y,t)\Phi(x-y,t)\,dy - 2AN_t\Phi(x,t) \qquad [7]$$

suggests the use of the *Laplace* transforms for finding $\Phi(x, t)$. Putting

$$\tilde{\Phi}(p,t) = \int_0^\infty e^{-px}\,\Phi(x,t)\,dx\,. \qquad [8]$$

One has, with the usual operations (71–72)

$$\frac{\partial\tilde{\Phi}(p,t)}{\partial t} = A\,[\tilde{\Phi}(p,t)]^2 - 2AN_t\tilde{\Phi}(p,t)\,. \qquad [9]$$

This is of the *Riccati*'s extended form, and

$$\tilde{\Phi}(p,t) = \frac{\tilde{\Phi}(p,0)}{(1+\alpha t)^2}\left[1 - \frac{At}{1+\alpha t}\,\tilde{\Phi}(p,0)\right]. \qquad [10]$$

Hence

$$\Phi(x,t) = \frac{1}{(1+\alpha t)^2}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{e^{px}\,\tilde{\Phi}(p,0)}{1 - \frac{At}{1+\alpha t}\,\tilde{\Phi}(p,0)}\,dp \qquad [11]$$

(γ sufficiently large).

Introducing the usual normalised size distribution function

$$\Phi(x,t) = N_t f(x,t) \qquad [12]$$

one has

$$\tilde{f}(p,t) = \frac{\tilde{f}(p,0)}{\{1+\alpha t[1-\tilde{f}(p,0)]\}} \qquad [13]$$

and an equation corresponding to [11] also. From eq. [13], it is evident that one must use eq. [8] with $p \to 0$, i.e. $\tilde{f}(p, 0) \to 1$ if one wants to expand $\tilde{f}(p, t)$ in powers of t for large values of t. Equations [10, 11, 13] complete the formal solution.

In *Smoluchowski*'s original case, all the particles are initially of the same volume, say v_0, so that $\Phi(x, 0) = N_0\,\delta[x - v_0]$ where δ is the *Dirac* δ function. Then eq. [11] gives

$$\Phi(x,t) = \frac{N_0}{(1+\alpha t)^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{At}{1+\alpha t}\right]^n \delta[x-(n+1)v_0] \qquad [14]$$

which elegantly summarises the well known results.

If $\Phi(x, 0)$ be the various other distributions like those of *Rosin Rammler*, *Nukiyama-Tanawasa*, *Rossi*, *Schwarz-Bezemer*, *Mugele-Evans*, etc., one has only to evaluate equations [8, 11 or 13], though in some cases, the integrations are difficult and require numerical methods. The case of the logarithmico-normal distribution is specially important since it has a sound basis in theory and practice (68).

Then

$$\Phi(x,0) = \frac{N_0\,dx}{x\,\sigma_0'\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{(\ln x - \ln\xi_0')^2}{2\,\sigma_0'^2}\right\}, \qquad [15]$$

where the dashes are introduced to show that the distribution is with respect to the volume and not with respect to the radius (or diameter) as is usual. The *Laplace* transform is evaluated carefully as

$$e^{-p\xi_0'}\cdot\left\{1 + \frac{[(p\xi_0')^2 - (p\xi_0')]\,\sigma_0'^2}{2} + \frac{[(p\xi_0')^4 - 6(p\xi_0')^3 + 7(p\xi_0')^2 - (p\xi_0')]\sigma_0'^4}{8} + \cdots\right\}$$

and one gets

$$\xi_t' = \xi_0'\{1 + \alpha t + 0(t^2)\}\,;$$

$$\sigma_t' = \sigma_0'\{1 + 0(t^2)\}\,, \qquad [16]$$

with the usual notation for the terms of the order of t^2 and higher. This solution is valid at $t \to 0$ and even so is obtained under very severe restrictions. Equation [16] is to be taken as provisional, until the exact solution, which presents considerable difficulties, can be worked out.

If the lognormal distribution $f(v, 0)\,dv$ [15] with respect to the volume is referred with respect to the radius of the particles as

$$\frac{dr}{r\,\sigma_0\,\sqrt{2\pi}}\,\exp\left\{-\frac{(\ln r - \ln \xi_0)^2}{2\,\sigma_0^2}\right\}$$

then one has

$$\xi' = \left(\frac{4\pi}{3}\right)\xi\,; \quad \sigma' = 3\,\sigma \qquad [17]$$

and so

$$\xi_t = \xi_0\left\{1 + \left(\frac{\alpha}{3}\right)t + 0\,(t^2)\right\}\,;$$

$$\sigma_t = \sigma_0\,\{1 + 0\,(t^2)\}\,. \qquad [18]$$

Further, if the mean volume v_t of the particles is known, equation [6] gives

$$v_t - v_0 = v_0\,\alpha\,t\,. \quad \left(v_0 = \xi_0^3\,e^{\frac{9\,\sigma_0^2}{2}}\right). \qquad [19]$$

Equation [18] satisfies [19] up to the terms in t which alone have been computed. Since $\Phi(x, t) = 0$ for $x \leq 0$ one can multiply equation [7] by $x^2, x^3, \ldots$ and get the variations of the moments of x as follows:

$$\langle v_t^2\rangle_{Av} = \{\langle v_0^2\rangle + 2\,\alpha t\langle v_0\rangle^2\}(1 + \alpha t) \qquad [19a]$$

$$\langle v_t^3\rangle_{Av} = \{\langle v_0^3\rangle + 6\,\alpha t\langle v_0\rangle[\langle v_0^2\rangle + \alpha t\langle v_0\rangle^2]\}(1 + \alpha t)\,. \qquad [19b]$$

The use of these 6th, 9th moments of the distribution $f(r, t)\,dr$ with respect to the radius is not to be recommended, since in practice the higher moments are not accurately determined (72a, b).

The simple equations [6, 19] in fact agree with a large number of observations (34, 38, 41, 42), which is not surprising since the form of $\Psi(x, y, t)$ has a kinetic basis. As for the detailed size distributions, the numerical data of *Lawrence* and *Mills* (41) are not available, and those of *Jellinek* and *Anson* (38) require truncation corrections for their analysis, as has been done elsewhere (73). The observations (on the particle diameters) of *King* and *Mukherjee* (35) on homogenised olive oil/water emulsions (Emulsifiers: Potassium oleate–sample No. 2., and Sodium stearate–No. 4) have been fitted to the lognormal curves in the usual way and one obtains

Fig. 1 shows that equation [19] is obeyed satisfactorily yielding the values of α as (No. 2) = 0.106; (No. 4) = 0.067 day^{-1}. Fig. 2 indicates the variation of ξ and σ for the two

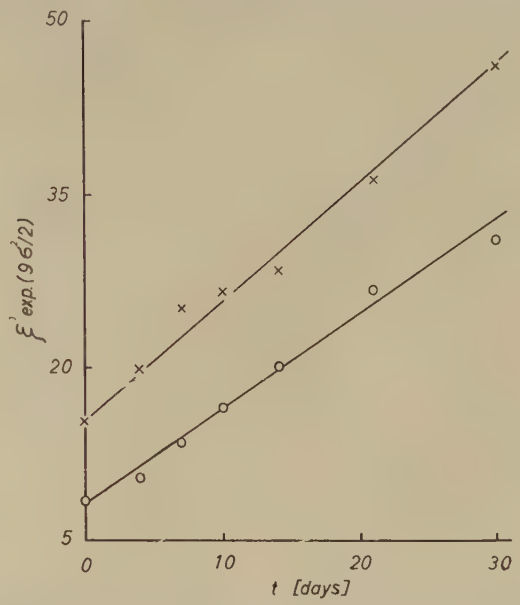


Fig. 1. Linear variation of $\xi^3\,e^{9\,\sigma^2/2}$ with time for olive oil/water emulsions (*King* and *Mukherjee*): 0 = Sample No. 2 (Potassium Oleate Emulsifier); X = Sample No. 4 (Sodium Stearate)

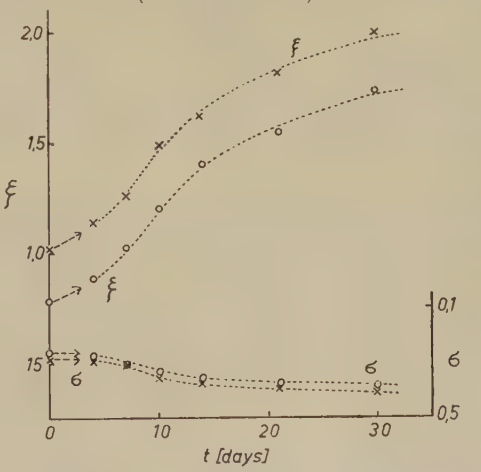


Fig. 2. Dependence of ξ and σ upon t (*King* and *Mukherjee*) 0 = No. 2; X = No. 4. Dashed arrows are the theoretical slopes at $t = 0$

Table 1

No.	Parameter	0	4	7	10	14	21	30 days
	ξ	0.78	0.87	1.02	1,20	1.40	1.55	1.74
2	σ	0.80	0.79	0.75	0.71	0.68	0.66	0.64
	$\xi^3\,e^{9\sigma^2/2}$	8.42	10.94	13.38	16.58	20.11	26.58	30.97
	ξ	1.02	1.14	1.26	1.49	1.62	1.82	2.01
4	σ	0.77	0.76	0.75	0.68	0.65	0.63	0.62
	$\xi^3\,e^{9\sigma^2/2}$	15.30	19.86	25.05	26.68	28.25	36.09	46.06

samples, the theoretical slopes (at $t = 0$) being shown by dashed arrows. The pairs of curves are quite similar indicating the general validity of the equations of the type $\xi = \xi(t)$; $\sigma = \sigma(t)$. The ξ and σ curves appear to have points of inflexion at about 5–10 days and if they are real, the agreement between the theoretical and experimental slopes at $t = 0$ is very good. If they are spurious, the theoretical values are somewhat small. In any case, the fairly satisfactory interpretation of the results invites an attack on the complete solution of equations [15, 16]. In this connection, the ideas of *Temple* (40) deserve attention.

Since the concentration of the emulsions was 0.4 ml. of the dispersed oil per ml. of the emulsion, the values of N_0 are (No. 2) = 9.07 and (No. 4) = $4.99 \cdot 10^{10}$ and those of A are 1.35 (No. 2) and $1.55 \cdot 10^{-17}$ sec^{-1} (No. 4). This is a semiquantitative index of the fact that potassium soaps are slightly better stabilisers than the sodium soaps (74, 75). Further, since the value of kT/η is $\sim 10^{-12}$, only one collision in $\sim 10^5$ is effective in coalescence and the potential barrier for coalescence has a value $\sim$ 5–10 kcal./mole (41).

In addition, the present study (eq. [18]) favours the suggestion of *Temple* (76) that the measurement of the number of particles (per ml.) is a better index of the so-called stability factor than the more tedious, less accurate specific interfacial area (proportional to $\xi^{-1} e^{-5\sigma^2/2}$) measurements used by *King* and *Mukherjee* (35) and several others (36, 38, 77, 78).

Effect of Dispersion: Ultrasonic Emulsification

The dispersion kinetics has been treated by several authors as referred to in § 1. Because of the complexity of the breakage process as compared with the simple coalescence effects, an evaluation of $\Phi(x, t)$ seems very difficult.

A very simplified attempt is to assume that each particle of volume x breaks up in time dt into m particles of equal size on an average, with a probability of $q(x, t)$ (79). Then

$$\frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial t} = m q\left(\frac{x}{m}, t\right) \Phi\left(\frac{x}{m}, t\right) - q(x,t)\,\Phi(x,t)\,. \quad [20]$$

Making another assumption that $q(x, t) = q$ (constant) and using the *Mellin* transforms

$$\int_0^\infty x^{s-1}\,\Phi(x,t)\,dx = \bar{\Phi}(s,t)$$

one gets

$$\frac{\partial \bar{\Phi}(s,t)}{\partial t} = m^{s+1}\, q\, \bar{\Phi}(s,t) - q\,\bar{\Phi}(s,t)\,. \quad [21]$$

One can discuss eq. [21] further, but in view of the crudeness of the model, it is not done here.

On the other hand, the simultaneous presence of dispersion and coalescence is of interest since such is the case with the practical aspects of grinding, pulverising, etc. Taking the coalescence given by eq. [5] and a first order dispersion rate (50, 54) (and assuming the conservation of the total mass)

$$\frac{dN_t}{dt} = B N_t - A N_t^2. \quad [22]$$

Here two cases must be considered. If the initial number of the particles is small (i.e. $N_0 < N_\infty = B/A$), one has

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{N_\infty} + \left(\frac{1}{N_0} - \frac{1}{N_\infty}\right) e^{-Bt}\,. \quad [23]$$

If $N_0 > N_\infty = B/A$ one has

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{N_\infty} - \left(\frac{1}{N_\infty} - \frac{1}{N_0}\right) e^{-Bt}\,. \quad [24]$$

In terms of the mean volumes v_t of the particles

$$\ln\left[\frac{(v_t - v_\infty)}{(v_0 - v_\infty)}\right] = -Bt\,. \quad (N_0 < N_\infty) \quad [25]$$

$$\ln\left[\frac{(v_\infty - v_t)}{(v_\infty - v_0)}\right] = -Bt\,. \quad (N_0 > N_\infty)\,. \quad [26]$$

The equations show that after some time the particles reach a limiting size, as is otherwise obvious. Also if the particles are brittle and easily broken (large B) the limiting size (proportional to A/B) is small. These results are in qualitative agreement with the observations (49, 52). [The limited coalescence in solid stabilised emulsions (80, 81) appears to be due to an entirely different mechanism.]

The quantitative measurements on the changes in particle size during these processes are very few. *Jürgen-Lohmann* (61) has measured the mean (with respect to the volume) radii of the particles during emulsification. Taking the first set of observations (No. 1 to 7) (the concentration of the emulsion is almost constant except in one case) on xylene/water emulsions and setting $r_\infty = 264\,\mathrm{m}\,\mu$, one gets fig. 3. Though there are some deviations, the results on the whole follow eq. [25].

Beal and *Skauen* (63) have measured the mean (volume) diameters during ultrasonic emulsification. Taking their observations on Nujol ($d_\infty = 1.34\,\mu$) and on light liquid petrolatum ($d_\infty = 0.79\,\mu$) emulsions in water (emulsifier-hard soap U.S.P.) one gets fig. 4. Here also the observations follow the trend of eq. [25]. It is noted that the slopes (= B) of the two lines are nearly equal, i.e., the

dispersion effect under strong ultrasonic irradiation is almost the same. The values of A may differ probably due to factors like nature of fluid etc.

Bondy and *Söllner* (62) have made some observations and find an increase in the mean

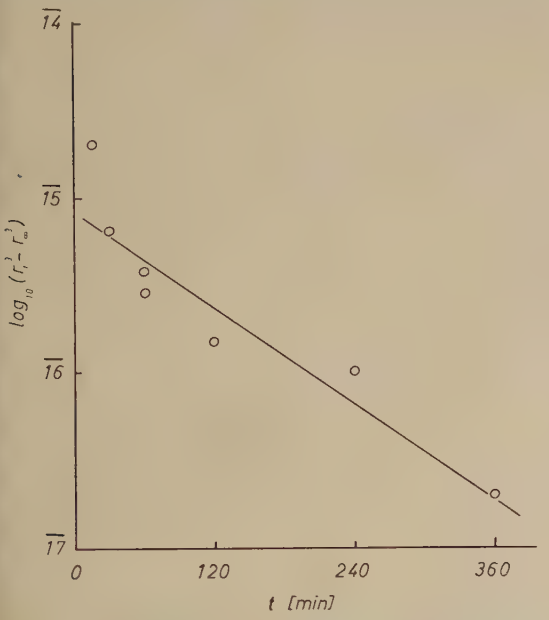


Fig. 3. Plot of $\log_{10}(r_t^3 - r_\infty^3)$ vs. t for xylene/water emulsions (*Jürgen-Lohmann*)

size of the particles. Either the time of irradiation was not sufficient to establish the limiting concentration (and hence rendering eq. [22] inapplicable in that case) or the values of A and B were such as to render d_∞ greater than the mean size of the particles initially formed. *Rajagopal* (64) has made extensive observations on the variation of ξ and σ after the limiting concentrations have been achieved in ultrasonic emulsification. However, v_t has already reached v_∞ value and shows only some fluctuations; but still there is a slight increase of ξ and a decrease of σ with time, tending to attain their limiting values.

A complication in the case of ultrasonic emulsification is the presence of the bulk interface between the two phases, at which dispersion takes place during the formation of the emulsion (82). Even when the limiting concentrations are reached (owing to the balance between the dispersion and coagulation processes) the bulk interface may affect the particle sizes and this is not considered in eq. [22]. A better equation probably is

$$\frac{dN_t}{dt} = P + Q N_t - R N_t^2$$

but the $N_t - t$ variation is qualitatively similar to that with eq. [22]. Only further work can clarify the issues.

Nevertheless the success of the elementary models in explaining the general outlines of the actual processes is very encouraging.

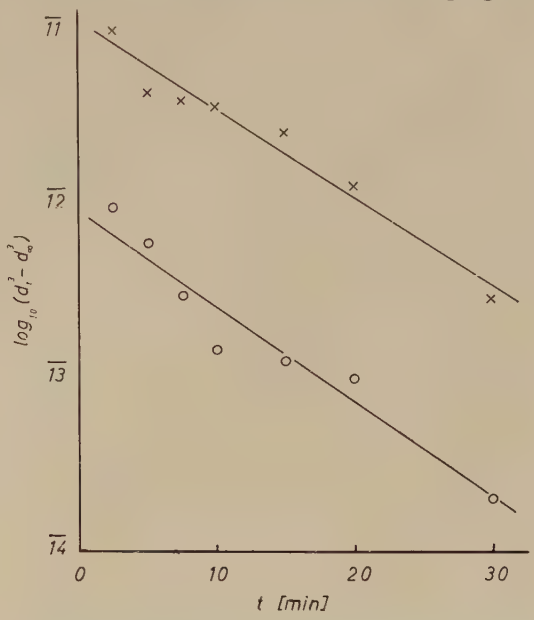


Fig. 4. Plot of $\log_{10}(d_t^3 - d_\infty^3)$ vs. t (*Beal* and *Skauen*). × = Nujol/water emulsion; ○ = Liquid petrolatum/water

Acknowledgements

The author is deeply indebted to Prof. *R. S. Krishnan* for his help and encouragement and to Dr. *V. S. Venkatasubramanian* and Prof. *P. L. Bhatnagar* for many discussions. Most of the work was done when he was enjoying a Research Fellowship from the Indian Council of Medical Research (1957–58).

Summary

The note briefly surveys the recent studies on the time variation of particle sizes during such processes as coalescence, heterocoagulation, electrification of aerosols, breakage of particles and emulsification. The general equations for the change of size distributions during coalescence are solved in some cases. A simple model is given for the variation of the mean size when both dispersion and coalescence are present. The results are compared with the experimental data and the stability factor, the limiting size of particles in grinding and emulsification, etc. are quantitatively discussed.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über neue Betrachtungen zur zeitlichen Variation der Teilchengrößen während des Ablaufs von Prozessen wie Koaleszenz, Heterokoagulation, Elektrokoagulation von Aerosol, Zerkleinerung, Mahlung von Teilchen und Emulgierung. Die allgemeinen Gleichungen für die Änderung der Teilchengrößen-Verteilung während der Koaleszenz werden für einige Fälle gelöst. Ein einfaches

Modell wird für die Änderung des Mittelwerts der Teilchengrößen gegeben, wenn beides, Dispersion und Koaleszenz, ablaufen. Die Resultate werden mit experimentellen Daten verglichen, und der Stabilitätsfaktor, die Endgröße der Teilchen bei Mahlung und Emulsion usw. werden quantitativ diskutiert.

References

1) *Smoluchowski, M.*, Physik Z., **17**, 557, 585 (1916); Z. Physik. Chem. **92**, 129 (1917).
2) *Chandrasekhar, S.*, Rev. Mod. Phys. **15**, 44 (1943).
3) *Collins, F. C.* and *G. E. Kimball*, J. Colloid Sci. **4**, 425 (1949); Ind. Eng. Chem. **41**, 2551 (1949).
4) *Reiss, H.*, J. Chem. Phys. **18**, 1 (1950); **19**, 482 (1951); **22**, 831 (1954).
5) *Frisch, H. L.* and *F. C. Collins*, J. Chem. Phys. **20**, 1797 (1952); **21**, 1116, 2158 (1953).
6) *Waite, T. R.*, Phys. Rev. **107**, 463 (1957); J. Chem. Phys. **28**, 103 (1958).
7) *Schumann, T. E. W.*, Quart. J. Roy. Met. Soc. **66**, 195 (1940).
8) *Tsuji, M.* and *I. Hattori*, Chem. Abst. **46**, 9935 i (1952).
9) *Mason, B. J.* and *R. Ramanadham*, Quart. J. Roy. Met. Soc. **80**, 388 (1954).
10) *Derjagin, B. V.*, Disc. Faraday Soc. **18**, 85 (1954).
11) *Booth, F.*, Disc. Faraday Soc. **18**, 104 (1954).
12) *Zebel, G.*, Kolloid-Z. **156**, 102 (1958).
13) *Reernik, H.* and *J. Th. G. Overbeek*, Disc. Faraday Soc. **18**, 74 (1954).
14) *Kharin, S. E.*, Chem. Abst. **51**, 13521 g (1957).
15) *Wooding, E. R.*, Proc. Phys. Soc. **70 B**, 65 (1957).
16) *Ghosh, B. N.*, J. Ind. Chem. Soc. **35**, 671 (1958).
17) *Kraus, E. B.* and *B. Smith*, Austral. J. Sci. Res. **2 A**, 376 (1949).
18) *Bowen, E. G.*, Austral. J. Sci. Res. **3 A**, 193 (1950).
19) *Bradley, R. S.*, Quart. Rev. **5**, 315 (1951).
20) *Best, A. C.*, Quart. J. Roy. Met. Soc. **77**, 241 (1951); **78**, 28 (1952).
21) *La Mer, V. K.*, Ind. Eng. Chem. **44**, 1270 (1952).
22) *Squires, P.*, Austral. J. Sci. Res. **5 A**, 59, 473 (1952).
23) *Wakeshima, H.*, Chem. Abst. **49**, 11358 g (1955).
24) *Rigby, E. C.*, *J. S. Marshall* and *W. Hitschfeld*, Phys. Abst. **58**, 1395 (1955).
25) *Saffman, P. G.* and *J. S. Turner*, J. Fluid. Mech. **1**, 16 (1956).
26) *Stewart, K.*, Trans. Faraday Soc. **52**, 161 (1956).
27) *Elton, G. A. H.*, *B. J. Mason* and *R. G. Picknett*, Trans. Faraday Soc. **54**, 1724 (1958).
28) *Fuchs, N.*, Z. Physik **89**, 736 (1934).
29) *Gillespie, T.*, Proc. Roy. Soc. Lond. **216 A**, 569 (1953).
30) *Luchak, G.*, J. Colloid Sci. **12**, 144 (1957).
31) *Zebel, G.*, Kolloid-Z. **157**, 37 (1958).
31a) *Foster, W. W.*, Brit. J. Appl. Phys. **10**, 206 (1959).
32) *Levin, L. M.*, Phys. Abst. **60**, 2870, 3861 (1957).
33) *Milburn, R. H.*, J. Colloid Sci. **12**, 378 (1957); **13**, 114 (1958).
34. *Whytlaw-Gray, R.* and *H. S. Patterson*, Smoke (London 1932); Trans. Faraday Soc. **32**, 1055 (1936).
35) *King, A.* and *L. N. Mukherjee*, J. Soc. Chem. Ind. Lond. **58**, 243 (1939).
36) *Lotzkar, H.* and *W. D. Maclay*, Ind. Eng. Chem. **35**, 1294 (1943).
37) *Langstroth, G. C.*, *T. Gillespie* and *R. M. Pearce*, Chem. Rev. **44**, 337 (1949).
38) *Jellinek, H. H. G.* and *H. A. Anson*, J. Soc. Chem. Ind. Lond. **69**, 229 (1950).
39) *Corner, J.* and *D. Pendlebury*, Proc. Phys. Soc. **64 B**, 645 (1951).
40) *Temple, M. V.*, Rec. Trav. Chim. Pays. Bas. **72**, 419, 432, 442 (1953).
41) *Lawrence, A. S. C.* and *O. S. Mills*, Disc. Faraday Soc. **18**, 98, 212 (1954).
42) *Gillespie, G. R.* and *H. F. Johnstone*, Chem. Eng. Progress. **51**, 74 F (1955).
43) *Ravdal, A. A.* and *L. Y. Kremnev*, Chem. Abst. **49**, 13738 i (1955).
44) *Lienau, C. C.*, J. Franklin Inst. **221**, 485, 673, 769 (1936).
45) *Kolmogoroff, A. A.*, Doklady Akad. Nauk. SSSR **31**, 99 (1941).
46) *Epstein, B.*, J. Franklin Inst. **244**, 471 (1947); J. Appl. Phys. **19**, 140 (1948); Ind. Eng. Chem. **40**, 2289 (1948).
47) *Levasseur, G.*, C. R. Acad. Sci., Paris., **227**, 196 (1948); **228**, 393 (1949); Chem. Abst. **50**, 15075 h (1956).
48) *Kottler, F.*, J. Franklin Inst. **250**, 339, 419 (1950).
48a) *Chernyi, L. M.*, Chem. Abst. **45**, 2287 i (1951).
49) *Bradshaw, B. C.*, J. Chem. Phys. **19**, 1057 (1951).
50) *Theimer, O.*, Kolloid-Z. **128**, 1, 68 (1952); **132**, 134; **133**, 45 (1953).
51. *Gaertner, W.*, Chem. Abst. **47**, 11895 e (1953).
52) *Hüttig, G. F.*, Chem. Abst. **48**, 7350 a (1954).
53) *Bond, F. C.*, Chem. Eng. **61**, 195 (1954 Aug.).
54) *Brenner, R.* and *A. Vidmajer*, Kolloid-Z. **143**, 154 (1955).
55) *Simmonds, W. H. C.*, Chem. Eng. Progress **52**, 139 (1956).
56) *Svensson, J.*, Chem. Abst. **50**, 6139 i (1956).
56a) *Rammler, E.* and *E. Glockner*, Chem. Abst. **50**, 7517 h (1956).
57) *Holmes, J. A.*, Trans. Inst. Chem. Eng. Lond. **35**, 125 (1957).
58) *Hüttig, G. F.* and *H. Stadler*, Monatsh. Chem. **88**, 150 (1957).
59) *Zehler, V.*, Kolloid-Z. **160**, 16 (1958).
60) *Bennett, H.* (Ed.), Emulsion Technology, p. 124, 218 (New York 1946).
61) *Jürgen-Lohmann, L.*, Kolloid-Z. **124**, 41 (1951).
62) *Bondy, C.* and *K. Söllner*, Trans. Faraday Soc. **32**, 556 (1936).
63) *Beal, H. M.* and *D. M. Skauen*, J. Amer. Pharm. Ass. **44**, 490 (1955).
64) *Rajagopal, E. S.*, Proc. Ind. Acad. Sci. **49 A**, 333 (1959).
65) *Dallavalle, J. M.*, Micromeritics (New York 1948).
66) *Verwey, E. J. W.* and *J. Th. G. Overbeek*, Theory of the stability of Lyophobic colloids (Amsterdam 1948).
67) *Kruyt, H. R.* (Ed.), Colloid Science (Amsterdam 1952).
68) *Rajagopal, E. S.*, Kolloid-Z. **162**, 85 (1959).
69) *Müller, H.*, Kolloid-Beih. **26**, 257 (1928).
70) *Harper, W. R.*, Trans. Faraday Soc. **32**, 1139 (1936).
71) *Sneddon, I. N.*, Fourier Transforms (New York 1952).
72) *Tranter, C. J.*, Integral Transforms in Mathematical Physics (London 1956).
72a) *Cadle, R. D.*, Particle Size Determinations, p. 94 (New York 1955).
72b) *Green, H.*, J. Franklin Inst. **192**, 649 (1921).
73) *Rajagopal, E. S.*, Kolloid-Z. **164**, 1 (1959).
74) *Berkmann, S.* and *G. Egloff*, Emulsions and Foams (New York 1941).
75) *Clayton, W.* and *C. G. Summer*, Theory of Emulsions and their Technical Treatment (London 1954).

76) *Temple, M. V.*, Disc. Faraday Soc. **18**, 214 (1954).
77) *Narasimhan, G.* and *S. A. Saletore*, J. Sci. Ind. Res. (India) **9** B, 191 (1950).
77a) *Saha, A. N.*, J. Ind. Chem. Soc. **28**, 23 (1951).
78) *Kazi, H. J.* and *C. M. Desai*, J. Ind. Chem. Soc. **30**, 641 (1953).
79) *Kremnev, L. Y.* and *A. A. Ravdal*, Chem. Abst. **48**, 6780 c (1954); **50**, 3035 b (1956).
80) *Wiley, R. M.*, J. Colloid Sci. **9**, 427 (1954).
81) *Gillespie, T.*, J. Phys. Chem. **62**, 1303 (1958).
82) *Rajagopal, E. S.*, J. Colloid Sci. (under Publication).
83) *Tsuji, M.*, Mem. Faculty Sci., Kyusyu Univ. Fukuoka, Japan, **1** B, 74 (1953).
84) *Melzak, Z. A.*, Quart Appl. Math. **11**, 231 (1953).
85) *Hitschfeld, W.*, Artificial Stimulation of Rain, p. 224 (New York 1957).

Aus dem Government Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya-Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Untersuchungen über Hydratation von Metallhalidrauchen mit Elektronenbeugung

Von Sho Suzuki

Mit 5 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 24. April 1959)

Einleitung

In einer früheren Arbeit wurde aus der elektronenmikroskopischen Gestaltsänderung einiger Metallhalide in der Luft auf Zusammenhang von Hydratationsfähigkeit und Ionendurchmesser geschlossen (1).

Hier soll aus dem Verschwinden der Beugungslinien der sublimierten Metallhalidrauche bei bestimmter Feuchtigkeit ähnliches gefolgert werden. Aus der Zeit, in der die Elektronenbeugungslinien infolge Feuchtigkeitseinwirkung verschwinden, kann auf die Ordnung der Hydratationsfähigkeit geschlossen werden.

Bereits von *Kirchner* wurde die Untersuchung einiger sublimierter Metallhalide mit Elektronenbeugung durchgeführt (2). Ferner wurde die Veränderung in der Luft von Häutchen mit Cd-Haliden, die durch Aufschmelzen und aus wässeriger Lösung bereitet wurden, von *S. Yamaguchi* untersucht (3). Die vorliegende Arbeit führt die Anwendung dieser Untersuchungen weiter.

Experimenteller Teil

Für Feuchtigkeiten wurden mit H_2SO_4 von spez. Gew. 1,46, 1,29 und 1,18 (15°C) entsprechend 25%, 60% und 80% relativer Feuchtigkeit (25°C) eingestellt. Die Substanzen wurden bei Atmosphärendruck oder in Vakuum auf Formvarhäutchen sublimiert und in das Glas mit der H_2SO_4 (bei 25°C) für eine bestimmte Zeitdauer gebracht. Da die relative Feuchtigkeit der Luft bei etwa 40%–55% lag, wurde die Überführung der Proben tunlichst schnell durchgeführt. Besonders bei 25% relativer Feuchtigkeit war dies wichtig. Die Gewichtsbestimmung von Substanzen auf Formvarhäutchen ist unmöglich, aber die Proben wurden elektronen- oder lichtmikroskopisch gleichfalls auf Formvarhäutchen gepudert. Die Beugungsbilder wurden mit 40 kV erhalten und $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2, $PbCl_2$, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2 und $ZnCl_2$ untersucht,

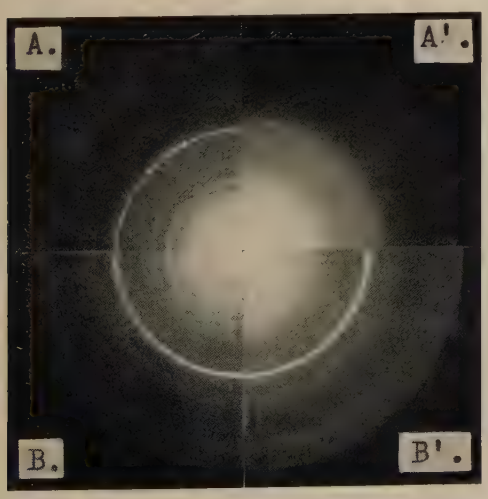


Abb. 1. Vergleich von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ bei 25% relativer Feuchtigkeit. $CdCl_2$: A. vor Befeuchtung, A'. nach 3 Stunden Befeuchtung. – $CdBr_2$: B. vor Befeuchtung, B'. nach 20 Stunden Befeuchtung

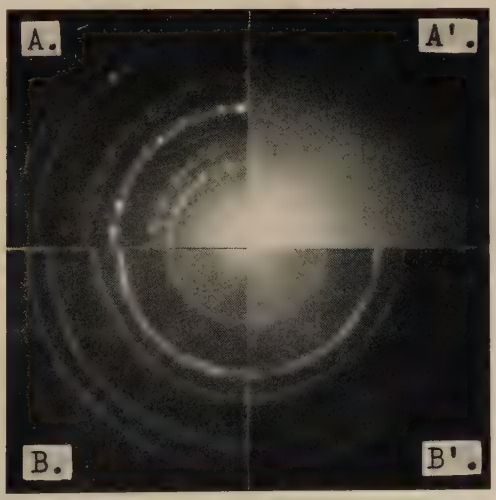


Abb. 2. Vergleich von $CdBr_2$ und CdI_2 bei 60% relativer Feuchtigkeit. $CdBr_2$: A. vor Befeuchtung, A'. nach 3 Stunden Befeuchtung. – CdI_2: B. vor Befeuchtung, B'. nach 40 Stunden Befeuchtung

Resultate und Diskussion

Cd-Halide: Erstens werden die Rauche von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ bei 25% relativer Feuchtigkeit geprüft. Die Beugungsbilder von $CdCl_2$ vor und nach 3 Stunden Einwirkung der Feuchtigkeit zeigt Abb. 1 AA'. $CdBr_2$ dagegen verändert sich auch nach 20 Stunden Feuchtigkeitsbehandlung nicht (Abb. 1 B'). Für 60% Feuchtigkeit gilt dasselbe. Die Interferenzen von $CdCl_2$ verschwinden nach Befeuchtung in 60% rel. F., die von $CdBr_2$ erst nach 2 oder 3 Stunden.

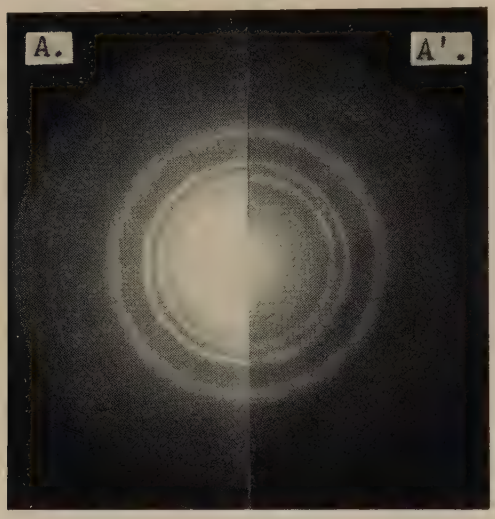


Abb. 3. Hg_2Cl_2 bei 80% relativer Feuchtigkeit. A. vor Befeuchtung, A'. nach 20 Stunden Befeuchtung

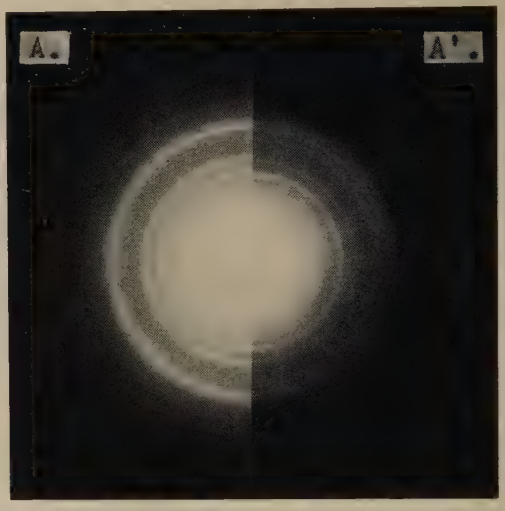


Abb. 4. $HgCl_2$ bei 80% relativer Feuchtigkeit. A. vor Befeuchtung, A'. nach 20 Stunden Befeuchtung

Der Vergleich von $CdBr_2$ und CdJ_2 bei 60% rel. F. geprüft, ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Beugungslinien von CdJ_2 verändern sich auch nach 40 Stunden nicht.

Metallchloride: Die Rauche von $ZnCl_2$, mittels Sublimation im Vakuum hergestellt, geben ein diffuses Diagramm. Das könnte der starken Hydratationsfähigkeit von $ZnCl_2$ zuzuschreiben sein.

$HgCl_2$, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ wurden in 80% rel. F. geprüft. Im Fall Hg_2Cl_2 werden die Beugungslinien verbreitert und zuweilen zeigt sich Orientierung. In Abb. 3 sind die Beugungsbilder vor und nach 40stündiger Behandlung gezeigt, und Abb. 3. A' läßt die Orientierung der Ringe (002), (004) und (204) erkennen. Bei $HgCl_2$ sind nach 20 Stunden Feuchtbehandlung die Linien außerhalb des 2,01 Å entsprechenden Ringes schwach (Abb. 4). Offenbar ist die Hydratationsfähigkeit von $HgCl_2$ stärker als die von Hg_2Cl_2.

$PbCl_2$ verhält sich verschieden für die verschiedene Dauer der Behandlung bei 80% rel. F. Vor Behandlung erscheinen punktreiche Beugungslinien, bei Einwirkung der Feuchtigkeit verschwinden zunächst einige Linien und andere erscheinen (Abb. 5).

Aus den Experimenten folgt, daß die Ordnung von Hydratationsfähigkeit der Cd-Halide gemäß $CdCl_2 > CdBr_2 > CdJ_2$ abnimmt. Hier ist der Effekt von Anionendurchmesser auf die Hydratationsfähigkeit erkennbar, ähnlich wie bei der *Hoffmeister*-Reihe und bei den Hydratationszahlen oder Hydratationsenthalpien (4).

Tabelle 1
Die Veränderungen der Beugungslinie von $PbCl_2$ in 80% relativer Feuchtigkeit

Vor Feuchtigkeit	Nach 15 stunden-langer Feuchtigkeit	Nach 40 stunden-langer Feuchtigkeit	$d_{(PbCl_2)}$ von *Hanawalt* (6)	
			4,04	0,20
3,80 sch.			3,87	0,88
3,52 sch.			3,57	1,00
			2,90	0,20
2,74 st.	2,74 st.	2,74 st.	2,77	0,75
2,50 sch.	2,50 sch.		2,50	0,50
			2,26	0,30
			2,21	0,15
2,15 s. sch.			2,15	0,50
2,09 sch.		2,09 s. st.	2,08	0,50
1,94 sch.	1,94 st.		1,94	0,45
		1,80	1,63	0,20
1,55 sch.			1,58	0,20
			1,50	0,05
		1,48 s. sch.	1,46	0,10
			1,425	0,05
1,39 sch.			1,393	0,10
			1,350	0,05
	1,29 sch.	1,29 sch.	1,269	0,05
	1,10 sch.	1,10 sch.	1,213	0,05

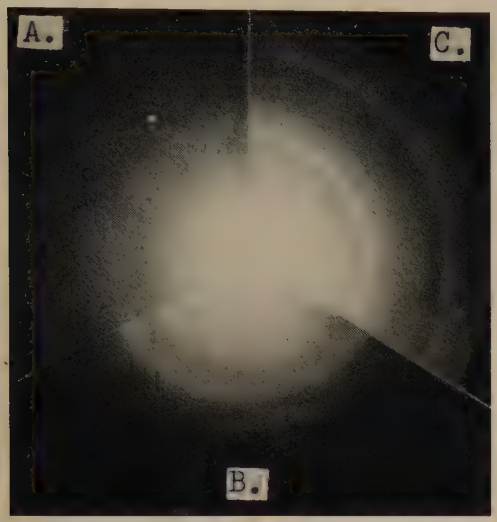


Abb. 5. $PbCl_2$ bei 80% relativer Feuchtigkeit. A. vor Befeuchtung, B. nach 15 Stunden Befeuchtung, C. nach 40 Stunden Befeuchtung

Die Ordnung der Hydratationsfähigkeit der Metallchloride entspricht $ZnCl_2 > CdCl_2 > PbCl_2 > HgCl_2 > Hg_2Cl_2$, und die Größe der Kationendurchmesser ist (5): Hg^{+1} (1,27 Å) > Hg^{+2} (1,10 Å) > Pb^{+2} (1,08 Å) > Cd^{+2} (0,97 Å) > Zn^{+2} (0,74 Å).

Bei Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ verursacht Wasser von 80% rel. F. Platzwechsel der Atome, genau wie bei CdJ_2 (2). Die Veränderungen der Beugungslinien von $PbCl_2$ werden in Tab. 1 gesondert gezeigt.

Zusammenfassung

Mittels Elektronenbeugung wurden Versuche durchgeführt, die Hydratationsfähigkeit einiger Metallhalide festzustellen.

Bei den Cd-Haliden nimmt die Hydratationsfähigkeit nach folgender Reihe ab:

$$CdCl_2 > CdBr_2 > CdJ_2$$

und bei Metallchloriden nach folgender Reihe

$$ZnCl_2 > CdCl_2 > PbCl_2 > HgCl_2 > Hg_2Cl_2 \text{ ab.}$$

Diese Ergebnisse entsprechen dem Anionen- oder Kationendurchmesser. Für 80% rel. Feuchtigkeit zeigen Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ Platzwechsel der Atome.

Schrifttum

1) *Suzuki, S.*, Kolloid-Z. **149**, 38 (1956).
2) *Kirchner, F.*, Z. Physik. **76**, 576 (1932): *Jirgensons, B.* und *Straumanis, M.*, Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie, S. 161 (Berlin 1949).
3) *Yamaguchi, S.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **18**, 53 (1943).
4) *Jirgensons, B.* und *M. Straumanis*, Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie, S. 225 (Berlin 1949); *Ketelaar, J. A. A.*, Chemical Constitution (Amsterdam 1953), p. 99; *Eucken, A.*, Z. Elektrochemie **52**, 6 (1948); *Wießner, H.*, ibid. **62**, 445 (1958).
5) *Stockar, K.*, Helv. Chim. Acta **33**, 1409 (1950); *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl. Band 1, Atom- und Molekularphysik, 4. Teil, Kristalle, S. 524 (Berlin 1955).
6) *Hanawalt, J. D., H. W. Rinn* and *L. K. Frevel*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 457 (1938).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Beitrag zum Mechanismus der Sorption von Molekularkolloiden an festen Stoffen

I. Sorption von Methylenblau an Tierkohle

Von Th. Skulikidis und F. Dellios

Mit 5 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 27. August 1959)

Einführung

In einer Serie von Arbeiten wurde die Kinetik der Sorption von Methylenblau und Oroxanal an Tierkohle, Alumina nach *Brockmann* und an elektrolytischen Aluminiumoxyden (1–2) untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten verhelfen einerseits zur Vorstellung über den Mechanismus der Sorption der Molekularkolloide (Oroxanal), bei welchen ihre Radikale eine Lackbildung mit dem festen Absorbent (Alumina nach *Brockmann*, Elektr. Oxyde) ermöglichen, und andererseits der Molekularkolloide (Methylenblau), die zu keiner Lackbildung führen.

In der vorliegenden Arbeit wird der zeitliche Verlauf der Sorption von verschiedenen Methylenblaulösungen (0,225‰, 0,17‰, 0,095‰, 0,0475‰) bei Zimmertemperatur (18° C) an 1 g Tierkohle verfolgt. Dasselbe wurde für eine Lösung von 0,1‰ bei verschiedenen Temperaturen (0° C, 18° C, 30° C, 50° C, 68° C, 84° C) durchgeführt.

Experimenteller Teil

Es wurde folgende Methode angewandt: In ein Becherglas wurden 200 cm³ Methylenblaulösung bestimmter Konzentration gegeben und bei 18° C unter Rührung gehalten. Dann wurde 1 g Tierkohle zugefügt (Nullzeit). Nach einer bestimmten Zeit wurden 10 cm³ der Mischung Lösung + Tierkohle mit einer Pipette entnommen, in ein Becherglas gegeben und mit Porzellanfilter abgesaugt. Mit einem *Lange*-IV-Kolorimeter wurde anschließend der Gehalt an Methylenblau der klaren Lösung gefunden, und zwar mit Hilfe einer vor-

her erstellten Eichkurve, wobei für Lösungen bis 0,2‰ das *Lambert-Beer*sche Gesetz gültig ist. Die gefundenen Werte wurden in Prozent des aufgenommenen Methylenblau gerechnet, wobei 100% Sorption die Aufnahme der gesamten Menge bedeutet, die in 200 cm³ der Anfangslösung enthalten ist. Dasselbe wurde für ein weiteres Zeitintervall durchgeführt, usw.

Um reproduzierbare Werte zu bekommen, wurden die Messungen zweimal wiederholt. Dasselbe wurde für alle oben genannten Konzentrationen von Methylenblau und Temperaturen durchgeführt.

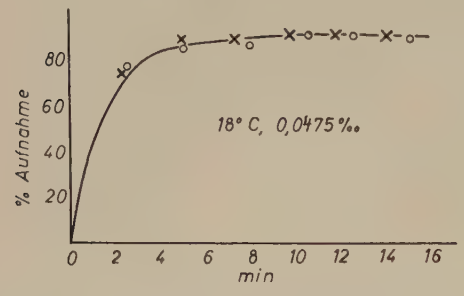


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Sorption bei 18° C für eine Lösung von 0,0475‰ (g/l)

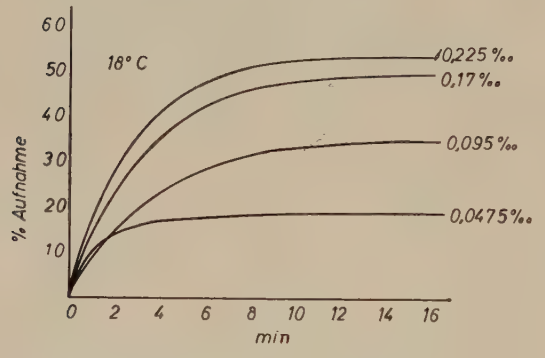


Abb. 2. Totaldiagramm des zeitlichen Verlaufs der Sorption bei 18° C und verschiedene Gehalte der Anfangslösung

Für die Konzentration 0,0475‰ haben wir die Kurve Abb. 1 erhalten. Hierbei geben die Punkte die Messungen wieder, und die Kurve entspricht der für den Fall geltenden *Eldridge*schen Gleichung: $1 - \frac{x}{x_\infty} = e^{-kt}$ (x: Aufgenommene Menge Methylenblau in g nach einer Zeit t, x_∞: Sättigungsmenge, k: Geschwindigkeitskonstante).

Für andere Anfangskonzentrationen haben wir Totaldiagramme gemäß Abb. 2 erhalten, wobei zum Vergleich als 100 % Aufnahme die Totalaufnahme der stärkeren Lösung gewählt ist.

Die Abhängigkeit zwischen Geschwindigkeitskonstante und Anfangsgehalt an Methylenblau ist aus Tab. 1 und Abb. 3 ersichtlich.

Tabelle 1
Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von dem Gehalt der Lösung

g/l	k (min)
0,225	0,377
0,17	0,334
0,095	0,286
0,0475	0,673

Die lineare Proportionalität für größere Konzentrationen als 0,08‰ war zu erwarten,

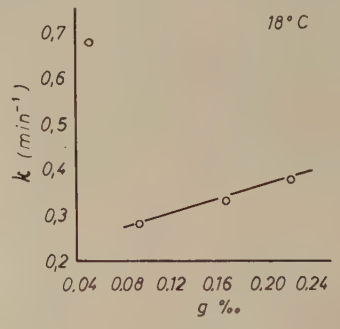


Abb. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von dem Gehalt der Lösung

da das Resultat der Methylenblau-Aufnahme von Tierkohle eine Koagulation der Kolloidteilchen der ersten Substanz in den Poren oder an den aktiven Zentren der zweiten Substanz ist. So entspricht eine Zunahme der Anfangskonzentration einer Abnahme des verfügbaren Raumes in der Pore oder in der Nähe der aktiven Zentren, also einer Zunahme der Dreifachstöße und damit einer Beschleunigung der Koagulation. Für Konzentrationen kleiner als 0,08‰ beobachtet man einen Sprung in der Geschwindigkeitskonstanten. Das soll in den folgenden Mitteilungen diskutiert werden. Aus Abb. 3 ersieht man, daß nach einer gewissen Zeit bei jeder Konzentration keine Sorption mehr stattfindet (Sättigung).

Ähnliche Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen (0° C, 18° C, 30° C, 50° C, 68° C, 84° C) für eine 0,1‰ige Lösung durchgeführt; die Resultate sind in Abb. 4 enthalten. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskon-

Tabelle 2
Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur

t (° C)	T (° K)	$1/T \cdot 10^3$	k (Min^{-1})	$1 + \log k$
0	273	3,66	0,279	0,447
18	291	3,44	0,322	0,507
30	303	3,30	0,331	0,519
50	323	3,10	0,360	0,557
68	341	2,93	0,421	0,624
84	357	2,81	0,428	0,632

stanten von der Temperatur ist aus Tab. 2 und Abb. 5 ersichtlich. Die Gültigkeit der *Arrhenius*schen Gleichung erlaubt die Berechnung der Aktivierungsenergie, die 1,14 kcal/mol beträgt.

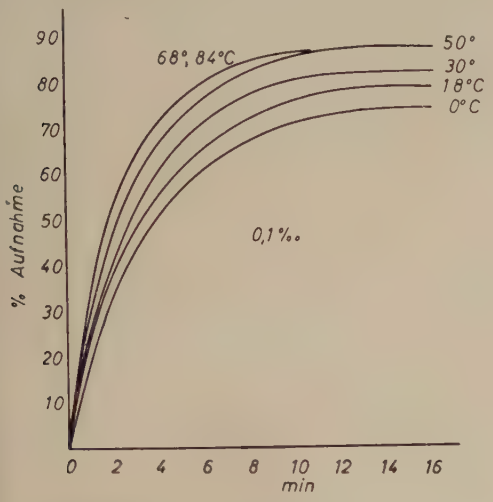


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Sorption für eine Lösung 0,1 g/l und bei verschiedenen Konzentrationen

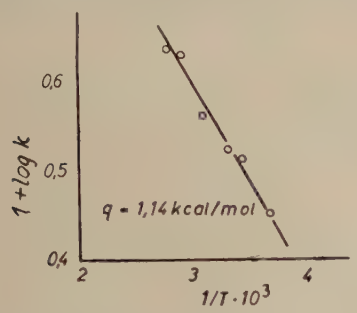


Abb. 5. Gültigkeit der *Arrhenius*schen Gleichung

Schlußfolgerungen

Die Werte der Aktivierungsenergie und die in allen Fällen erwiesene Gültigkeit der *Eldridge*schen Gleichung erlaubt, den folgenden Mechanismus der Sorption zu entwickeln:

Die Körner des Absorbens nehmen durch eine schnelle Sorption eine adhärierende Schicht an, deren Gehalt an Methylenblau von der Anfangskonzentration und der Temperatur abhängig ist. Diese Konzentration bleibt während der Sorption konstant, da die koagulierenden Kolloidteilchen sich aus Kolloidteilchen der Lösung ersetzen. Somit ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die freie Diffusion (4, 5) der Kolloidteilchen der Lösung in Richtung der adhärierenden Schicht.

Zusammenfassung

Bei der Sorption von Methylenblau an Tierkohle wurde festgestellt, daß bei allen untersuchten Konzentrationen und Temperaturen die *Eldridge*sche Gleichung gültig ist. Die Geschwindigkeitskonstante ist ab einer Konzentration 0,08 ‰ der Methylenblaulösung linearproportional zur Konzentration der Lösung. Die Gültigkeit der *Eldridge*schen Gleichung und die berechnete Aktivierungsenergie erlauben, einen Mechanismus der Sorption zu erschließen:

Es handelt sich um eine Diffusion der Kolloidteilchen der Lösung in Richtung der auf den Körner adhärierenden Schicht, deren Konzentration abhängig ist von der Temperatur und dem Anfangsgehalt der Lösung, der während der Sorption konstant bleibt, da die koagulierenden Kolloidteilchen sich aus Kolloidteilchen der Lösung ergänzen.

Nach einer für jeden Fall (Konzentration, Temperatur) festliegenden Verdünnung der Anfangslösung findet keine Sorption mehr statt.

Schrifttum

1) *Skulikidis, Th., Ch. Papathanasiou* und *I. Marangozis*, Kolloid-Z. **150**, 54 (1957).
2) *Skulikidis, Th.* und *N. Lalakakis*, Technische Annalen (Athen) **33**, 176 (1956).
3) *Trappner*, Chemiesorption, (London 1952).
4) *Schwab, G. M.* und *Th. Skulikidis*, Z. phys. Chem. N. F. **14**, 76 (1958).
5) *Schwab, G. M.* und *Th. Skulikidis*, Z. phys. Chem. N. F. **17**, 249 (1958).

Aus der Arbeitsgemeinschaft Silikoseforschung der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Adsorption von Äthylaminen an Siliziumdioxyd

Von G. Bauer und W. Stöber

Mit 6 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 31. August 1959)

Die Adsorptionseigenschaften von Siliziumdioxyd gegenüber polaren Sorbenden hängen stark von der chemischen Vorbehandlung und dem daraus resultierenden Zustand der Grenzflächen des Adsorbens ab. Für Methanol, Wasser und Ammoniak konnte ein enger Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsvermögen und den oberflächenständigen Silanolgruppen am Adsorbens nachgewiesen werden (1, 2). Die vorliegende Untersuchung dehnt diesen Nachweis auf die Äthylamine aus.

Als Adsorbens diente Aerosil, ein feinteiliges porenfreies und amorphes Siliziumdioxyd der Degussa, Frankfurt a. M. Seine Oberfläche wurde nach der BET-Methode mit Argon bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs bei jedem Versuch gesondert bestimmt und lag im Mittel bei 145 m^2/g.

Die Adsorptionsmessungen wurden in zwei Meßserien vorgenommen, bei denen das Aerosil einer verschiedenen Vorbehandlung unterzogen worden war. In der ersten Meßserie wurde Aerosil benutzt, das zuvor bei 25° C im Vakuum solange getrocknet worden war, bis der Absaugdruck unter 10^{-4} Torr lag. Das Aerosil der zweiten Meßserie wurde in derselben Weise, jedoch bei 800° C evakuiert. Wie in früheren Versuchen gezeigt werden konnte (1), wird durch diese Vorbehandlung erreicht,

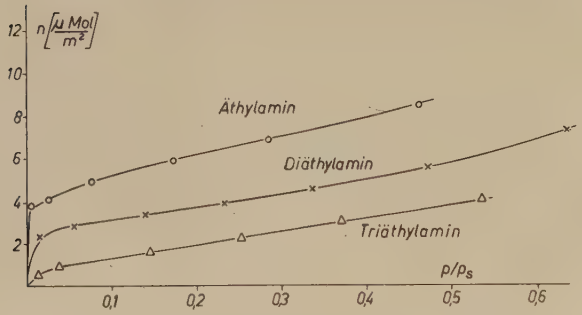


Abb. 1. 25°-Isothermen: Amine an 25°-Aerosil. Reversible Desorption

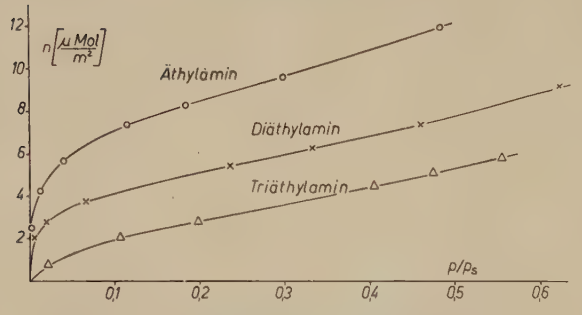


Abb. 2. 25°-Isothermen: Amine an 800°-Aerosil. Reversible Desorption

daß das Adsorbens in der ersten Meßserie keine „Wasserhaut" mehr besitzt und es in der zweiten Meßserie auch seine oberflächenständigen Silanolgruppen weitestgehend verloren hat.

Die Messungen selbst bestanden in der schon früher (1) beschriebenen Aufnahme des reversiblen Zweiges der Adsorptionsisothermen. Er wurde jeweils nach längerer Adsorptionszeit beim Maximaldruck der Isothermenaufnahme durch Verfolgung der Desorption bei abnehmendem Druck ermittelt. Die Versuchstemperatur betrug stets 25° C.

Die Abb. 1 und 2 geben die Ergebnisse der Messungen graphisch wieder. Die Tab. 1 enthält außerdem in ihrer obersten Zeile die zugehörigen Werte des irreversiblen Adsorptionsanteils. Die angegebenen Meßpunkte und -daten stellen jeweils Mittelwerte aus mehreren voneinander unabhängigen Isothermenmessungen dar.

Tabelle 1
Konstanten der Isothermengleichungen. Amine an Aerosil

	Äthylamin		Diäthylamin		Triäthylamin	
	25°-Aerosil	800°-Aerosil	25°-Aerosil	800°-Aerosil	25°-Aerosil	800°-Aerosil
n_{irrev} $\mu Mol/m^2$	2,8	1,0	2,5	0,7	2,2	1,1
$n_{1\infty}$ $\mu Mol/m^2$	3,3	5,0	2,6	4,5	1,8	3,3
b_1 $Torr^{-1}$	10,0	0,18	1,5	0,20	0,18	0,10
$n_{2\infty}$ $\mu Mol/m^2$	3,3	4,3	2,8	3,0	2,6	2,2
b_2 $Torr^{-1}$	0,010	0,010	0,011	0,010	0,020	0,040

Wie schon früher (1, 2) bei Methanol, Wasser und Ammoniak gelingt auch für die Äthylamine eine formelmäßige Darstellung der reversiblen Isothermenzüge durch Überlagerung zweier *Langmuir*-Isothermen, deren eine hier nach *Brunauer*, *Emmett* und *Teller* (3) modifiziert wurde. In der Form

$$n_{rev} = \frac{n_{1\infty} b_1 p}{1 + b_1 p} + \frac{n_{2\infty} b_2 p}{1 + b_2 p} \left(\frac{p_s}{p_s - p} \right) \qquad [1]$$

erhält man mit den in der Tab. 1 wiedergegebenen Konstanten eine recht gute Übereinstimmung des resultierenden Kurvenzuges mit den Meßpunkten. Die Abb. 3, 4 und 5 geben eine Anschauung davon.

Die Zusammenstellung der Werte für $n_{1\infty}$ und $n_{2\infty}$ in Tab. 1 läßt zusammen mit den Werten für n_{irrev} einige Zusammenhänge erkennen, die an Hand der graphischen Darstellung in Abb. 6 aufgezeigt werden sollen.

Die Größen n_∞ stellen definitionsgemäß die Grenzkonzentrationen für den Fall monomolekularer Besetzung bestimmter Arten von Adsorptionszentren dar. Sofern der irreversibel adsorbierte Anteil – vornehmlich bei normaler Temperatur – nicht sämtliche Reaktionszentren umfaßt, an denen diese Bindungsart möglich ist, sollten die restlichen als reversible Attraktionszentren mit erhöhter Adsorptionswärme im ersten Teil der zusammengesetzten Isothermengleichung [1] auftreten. Die Summe aus n_{irrev} und $n_{1\infty}$ könnte dann einen Wert für die Konzentration an aktiven Zentren (Silanolgruppen am ungeglühten Aerosil bzw. deformierte SiO_4-Tetraeder in der Oberflächenschicht am geglühten Aerosil) liefern.

Für das Äthylamin erhält man als Summe 6,1 $\mu Mol/m^2$ bzw. 6,0 $\mu Mol/m^2$ in den beiden Meßserien. Das sind Werte, die recht gut mit der bereits früher ermittelten (1) Silanolgruppenkonzentration von 6,2 $\mu Mol/m^2$ übereinstimmen.

Diäthylamin liefert die Werte 5,1 bzw. 5,2 μMol/m² und Triäthylamin ergibt 4,0 bzw. 4,4 μMol/m². Bei diesen beiden Sorbenden fallen die Werte also gegenüber den am gleichen Adsorbens mit Äthylamin erhaltenen Werten ab. Berechnet man indessen den Mindestflächenbedarf der Molekeln und daraus ihre maximal mögliche Belegungsdichte, so stellt man fest, daß wegen der Größe der Molekeln eine vollständige Belegung der zur Verfügung stehenden 6,2 μMol/m² gar nicht möglich ist.

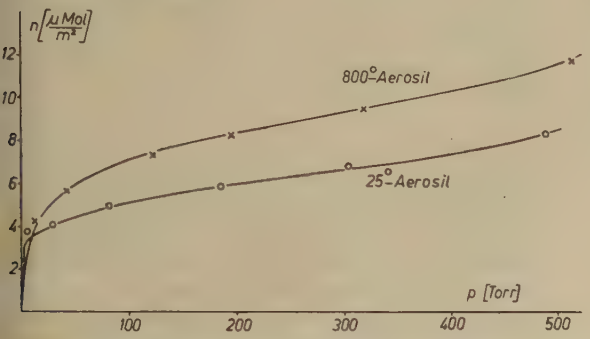


Abb. 3. 25°-Isothermen: Äthylamin an Aerosil. Reversible Desorption

Aus dem Mindestflächenbedarf f einer Molekel der Molmasse M und der Dichte D

$$f = \left(\frac{M}{N_L D}\right)^{2/3} \qquad [2]$$

(N_L = molare Molekülzahl), ergibt sich nämlich die maximale Oberflächenkonzentration bei monomolekularer Bedeckung zu

$$n_{\infty D} = \frac{1}{N_L f}, \qquad [3]$$

wonach man für

Diäthylamin $n_{\infty D} = 5{,}4$ μMol/m²
Triäthylamin $n_{\infty D} = 4{,}4$ μMol/m²

erhält. Diese Werte entsprechen ziemlich gut den aus n_{irrev} und $n_{1\infty}$ ermittelten Werten. Beim Äthylamin wäre nach der Berechnung aus der Dichte D wegen des geringeren Platzbedarfs der Molekel eine maximale monomolekulare Belegung von 7,3 μMol/m² möglich. Sie kann aber wegen der geringeren Konzentration der Aktivzentren an diesen nicht erreicht werden.

Die Summe aus n_{irrev} und $n_{1\infty}$ gibt also für den Fall, daß der Platzbedarf der Sorbendmolekeln eine vollständige Belegung zuläßt, die Konzentration der Aktivzentren wieder; wenn die Sorbendmolekeln dagegen einen größeren Flächenbedarf haben, stellt die Summe die maximale monomolekulare Belegung dar.

Die Werte $n_{2\infty}$ aus dem zweiten Teil der zusammengesetzten Isothermengleichung (Mittelwerte aus beiden Meßserien beim Äthylamin 3,8 μMol/m², Diäthylamin 2,9 μMol/m², Triäthylamin 2,4 μMol/m²) stellen dann unspezifische Belegungskonzentrationen außerhalb der aktiven Zentren und auf der monomolekularen Schicht dar. Eine gewisse Proportionalität zu den Werten $n_{\infty D}$ aus der Dichte läßt sich dabei erkennen. Der Quotient aus $n_{\infty D}$ und $n_{2\infty}$ beträgt etwa 1,87.

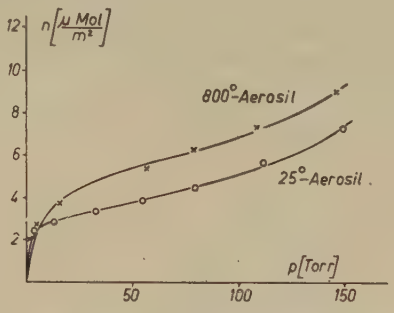


Abb. 4. 25°-Isothermen: Diäthylamin an Aerosil. Reversible Desorption

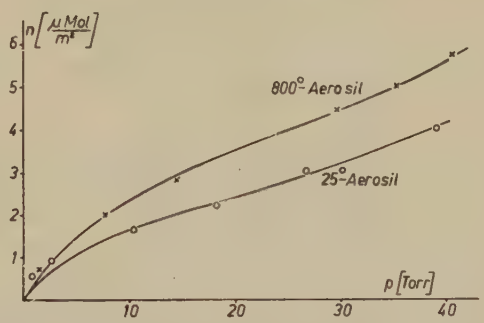


Abb. 5. 25°-Isothermen: Triäthylamin an Aerosil. Reversible Desorption

Die in den Isothermengleichungen auftretenden b_f-Werte bieten Gelegenheit zu einer Abschätzung der Adsorptionswärmen. Aus der statistischen Ableitung des Adsorptionsgleichgewichts mit Hilfe des *Boltzmann*schen e-Satzes ergibt sich als vollständige Formel für die reversible Adsorptionsisotherme

$$n = \frac{n_\infty p}{\frac{n_\infty RT}{2 r_a} e^{-\frac{W_a}{RT}} + p}, \qquad [4]$$

die mit der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermengleichung

$$n = \frac{n_\infty p}{b'' + p} = \frac{n_\infty b p}{1 + b p} \qquad [5]$$

identisch ist, wenn

$$b'' = \frac{1}{b} = \frac{n_\infty RT}{2 r_a} e^{-\frac{W_a}{RT}} \qquad [6]$$

ist. Aus Gleichung [Gl. 6] erhält man dann für die Adsorptionswärme

$$W_a = 2{,}303\, RT \log b \frac{n_\infty RT}{2 r_a} . \qquad [7]$$

Der mittlere Radius r_a der adsorbierten Molekeln kann aus dem Mindestflächenbedarf f, wie er aus der Gleichung [2] resultiert, berechnet werden und ist $2r_a = \sqrt{f}$. Mit den Werten b_i und $n_{i\infty}$ aus der Tab. 1 lassen sich dann die Adsorptionswärmen berechnen.

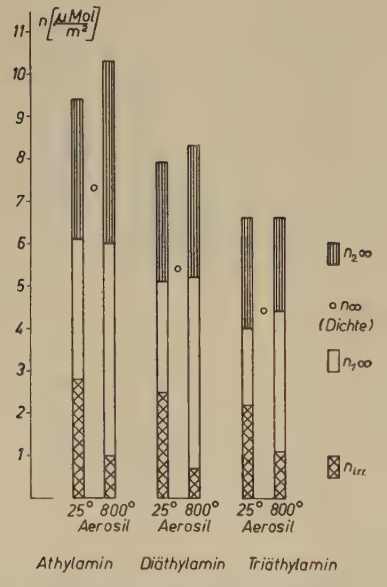


Abb. 6. Grenzkonzentrationen der Adsorption von Aminen an Aerosil

Die auf diese Weise gefundenen Adsorptionswärmen des reversiblen Adsorptionsanteils liegen recht dicht bei den vergleichbaren Werten für Ammoniak und Methanol, die bereits früher (1) aus der Temperaturabhängigkeit der Isothermen ermittelt wurden. Tab. 2 gibt die einzelnen Werte wieder.

Bei Adsorptionsprozessen an porenfreien Siliziumdioxydoberflächen aus der Gasphase bei 25° C unterscheidet sich das Verhalten der untersuchten Amine also nur graduell vom früher (1) untersuchten Verhalten von Wasser, Methanol und Ammoniak. Es läßt

Tabelle 2

Adsorptionswärmen: Amine an Aerosil

25°-Aerosil

	Äthylamin	Diäthylamin	Triäthylamin
W_{a1} [kcal/Mol]	13,8	12,4	10,9
W_{a2} [kcal/Mol]	9,7	9,6	9,8

800°-Aerosil

	Äthylamin	Diäthylamin	Triäthylamin
W_{a1} [kcal/Mol]	11,6	11,6	10,9
W_{a2} [kcal/Mol]	9,8	9,5	10,1

sich auch in gleicher Weise mit den oberflächenständigen Silanolgruppen in Zusammenhang bringen. In ihrem Verhalten gegenüber den Abbauformen der Silanolgruppen nach dem Evakuieren bei 800° C stehen die Amine dem Ammoniak näher als den hydroxylgruppentragenden Sorbenden. Bei diesen ließ sich ein Regenerationsvermögen für die Silanolgruppen feststellen (1), das bei den Aminen ebenso wie beim Ammoniak fehlt. Während beim Ammoniak nach dem Abbau der Silanolgruppen des Adsorbens jedoch ein Absinken der Gesamtadsorption auftritt (1), verringern sich bei den Aminen nur die Adsorptionsenergien der betroffenen Zentren, so daß die reversible Adsorption vergrößert erscheint, da sie auf Kosten des irreversiblen Anteils wächst.

Bei den Untersuchungen erfreuten wir uns der dankenswerten Unterstützung durch die Hauptverwaltung der Bergbau-Berufsgenossenschaft in Bochum.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen mit Äthylaminen an amorphem porenfreiem Siliziumdioxyd (Aerosil von der Degussa, Frankfurt a. M.) werden wiedergegeben. Die formelmäßige Darstellung der Ergebnisse in Form überlagerter *Langmuir*-Isothermen gelingt quantitativ und liefert einen Zusammenhang zwischen den oberflächenständigen Silanolgruppen des Adsorbens bzw. deren Abbauformen und den auftretenden Adsorptionsarten und -energien für die Äthylamine.

Schrifttum

1) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).
2) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **149**, 39 (1956).
3) *Brunauer, St., P. H. Emmett* und *E. Teller*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

From the Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen (Scotland)

On the Correction for Unstirred Solution Films in Ion-Exchange Membrane Cells

By D. Mackay and P. Meares

With 3 figures and 5 tables

(Received July 25, 1959)

Introduction

The suggestion that transport processes control the rates of many reactions between a solid and a liquid was made by *Nernst* (1) originally. The possibility of applying this theory to ion-exchange resins was first explored by *Boyd*, *Adamson* and *Myers* (2) who drew attention to the existence of two such processes, the diffusion of ions in the solution phase up to and away from the surface of the exchanger and the diffusion of ions within the resin granules. They showed that under suitable experimental conditions either one of these processes could be relatively so much the slower that it effectively controlled the rate of exchange of ions but in many cases the two transport processes occurred at comparable speeds and exact formulation of the overall kinetics of exchange was highly complicated. Several groups of workers (3–6) have since carried out experimental and theoretical studies of exchange between spherical beads of resin and solutions which have confirmed the opinions of *Boyd*, *Adamson* and *Myers* that the rate of ion-exchange between resins and solutions is always transport controlled.

In all these treatments the transport process in solution has been represented by defining a hypothetical "diffusion layer" of liquid adjacent to the surface of the solid. This layer was regarded as having the permeability of an immobile layer of solution. The solution beyond the outer boundary of the layer was assumed to be of uniform composition while the solution actually in contact with the solid surface was assumed to be in equilibrium with it. Thus a concentration difference existed across the diffusion layer determined by the nature of the solid and liquid phases. For given compositions of these phases, the concentration gradient driving the diffusion across this layer is therefore determined by its thickness which, according to *Nernst*, is a function only of the stirring conditions in the solution, the more efficient the stirring the thinner the adhering liquid film. Since, especially with dilute solutions, diffusion through the liquid film has been found to be an important factor in the kinetics of ion-exchange with resin beads it is obviously probable that similar considerations will affect the performance of ion-exchange membrane cells. This has been referred to by several authors and a number of special cases have received quantitative treatment (7–9).

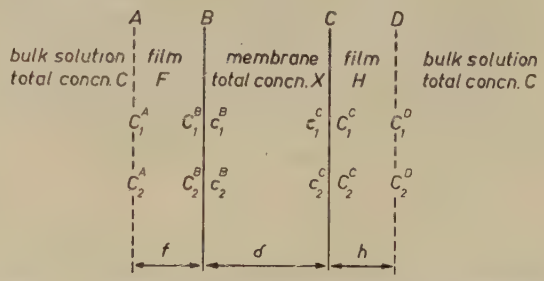


Fig. 1. System for diffusion through a membrane bounded by unstirred films

In this paper the usefulness of the postulation of an immobile diffusion layer of thickness determined only by the conditions of agitation is examined for a system composed of a cation-exchange membrane separating two stirred solutions. The thickness of the diffusion layer has been determined and a method devised for correcting observed membrane fluxes for the effect of these solution films so as to make possible a true assessment of the membrane properties. The theoretical approach has a number of points in common with that adopted by *Helfferich* (8) in his treatment of bi-ionic membrane potentials.

Theory

The system considered is shown in figure 1. It consists of a membrane separating two solutions whose compositions are independent of time. The planes A, B, C and D represent the interfaces between bulk solution A and liquid film F, film F and membrane, membrane and film H, and film H and bulk solution D respectively.

A cation-exchange membrane with univalent fixed anions will be treated specifically, extension to anion-exchangers requires only trivial alterations. The two solutions are of the same total concentration C and have a common anion. They contain two cations (distinguished by subscripts 1 and 2) of equal valency z but the ratios of the concentrations of these cations are different in each solution.

It is assumed that the only important *diffusion* process across the membrane is the exchange of cations. Thus the solutions must be sufficiently dilute compared with the membrane charge-density for the sorption of anions to be neglected. The effect on the cationic fluxes of the anomalous osmosis of solution through the membrane is taken into account. The basis of the treatment is to derive separate equations for the cationic fluxes across the films and membrane and, assuming a steady state of transport, to equate these in such a way as to eliminate the unknown concentrations at the solution/membrane boundaries. Thermodynamic equilibrium is presumed to exist between the phases in contact at these boundaries.

The membrane flux

The flux J_1 of cations 1 across the membrane in the x direction may be expressed in quasi-thermodynamic terms by [10]

$$J_1 = -u_1 c_1 \left(RT \frac{d \ln a_1}{dx} + zF \frac{d\Phi}{dx} \right) + c_1 \sigma , \quad [1]$$

where u_1, c_1 and a_1 denote mobility, concentration and activity of 1 and Φ the electric potential at the plane x in the membrane. R, T and F are the gas-constant, absolute temperature and *Faraday*'s number respectively and σ is the velocity of motion of the centre of mass of the solution in the membrane pores in the x direction due mainly to anomalous osmosis. All quantities are in c.g.s. units, the concentrations are in g.ions cm^{-3} of swollen membrane and the flux in g.ions sec^{-1} cm^{-2} of membrane surface.

For dilute external solutions of equal total concentration and ion valency there will be negligible osmotic pressure difference; zero hydrostatic pressure difference across the membrane is assumed. Thus the only force driving solution across the membrane is the diffusion potential acting on the space charge and producing electro-osmosis. Hence

$$\sigma = -\omega \frac{d\Phi}{dx} , \quad [2]$$

where ω is a constant for the particular membrane + solution system and is relatively insensitive to the external concentration and nature of the cations [11]. For such similar external solutions the cationic activity coefficient gradients will also be negligible so that [1] may be rewritten

$$J_1 = -u_1 RT \frac{dc_1}{dx} - u_1' c_1 F \frac{d\Phi}{dx} , \quad [3]$$

where

$$u_1' = z u_1 + \frac{\omega}{F} \quad [4]$$

and is related to the ionic conductance of 1 in the resin.

A similar equation may be written for the flux J_2 of cations 2. However, to maintain electrical neutrality in each solution,

$$J_1 + J_2 = 0 . \quad [5]$$

For dilute solutions and cations of equal valency the total concentration of cations in the membrane is independent of x and equal to the concentration X of fixed anions divided by z so that

$$c_1 + c_2 = \frac{X}{z} \quad \text{and} \quad dc_1 = -dc_2 . \quad [6]$$

Combining [3] and its analogue for J_2 with [5] and [6] to eliminate Φ gives

$$J = -\left(\frac{u_1' u_2 c_1 + u_1 u_2' c_2}{u_1' c_1 + u_2' c_2} \right) RT \frac{dc_1}{dx} \quad [7]$$

where J is the positive flux of cations 1 or 2.

Instead of integrating [7] directly to obtain J, the equation may be compared with *Fick*'s first law of diffusion. Writing D for the differential inter-diffusion coefficient gives then

$$D = \left(\frac{u_1' u_2 c_1 + u_1 u_2' c_2}{u_1' c_1 + u_2' c_2} \right) RT . \quad [8]$$

An integral diffusion coefficient D_M across the membrane between concentrations c_1^B and c_1^C is defined by

$$D_M = \frac{1}{(c_1^C - c_1^B)} \int_{c_1^B}^{c_1^C} D \, dc_1 \quad [9]$$

so that [7] may be reduced to

$$J = D_M \frac{(c_1^C - c_1^B)}{\delta} , \quad [10]$$

where δ is the membrane thickness.

Equation [9] can be integrated provided the mobility terms may be regarded as independent of the concentrations over the range c_1^B to c_1^C. Experiment has shown that at constant total solution concentration and with cations of equal valency this is nearly true [11]. Thus

D_M is found to be

$$D_M = \left[\left(\frac{u_1' u_2 - u_1 u_2'}{u_1' - u_2'}\right) + \frac{u_1' u_2' X}{z^2 (u_1' - u_2')(c_1^C - c_1^B)} \ln\left(\frac{u_1' c_1^C + u_2' c_2^C}{u_1' c_1^B + u_2' c_2^B}\right)\right] RT. \quad [11]$$

It is useful now to examine the way in which D_M varies with c_1^B and c_1^C. If a mean concentration c_1^0 is defined by

$$c_1^0 = \frac{1}{2}(c_1^B + c_1^C) \quad [12]$$

and similarly for c_2^0 then the logarithm in [11] can be split into two parts and expanded as a power series. The first term in this series is

$$\frac{(u_1' - u_2')(c_1^C - c_1^B)}{(u_1' c_1^0 + u_2' c_2^0)}.$$

the second and fourth terms are zero and the third term is $^1/_{12}$ of the cube of the first term. Thus if the difference between the ionic fractions of 1 and 2 in the solutions on the two sides of the membrane are kept small, the series converges rapidly and D_M may be represented to good approximation by

$$D_M \simeq \left[\left(\frac{u_1' u_2 - u_1 u_2'}{u_1' - u_2'}\right) + \frac{u_1' u_2'}{z(u_1' q_1^0 + u_2' q_2^0)}\right], \quad [13]$$

where q_1^0 and q_2^0 are the mean ionic fractions of 1 and 2 in the resin defined by $q_1^0 = zc_1^0/X$ and $q_2^0 = zc_2^0/X$. Thus the value of D_M is affected only by the mean of the boundary concentrations and not by their absolute values.

The membrane flux would have its maximum possible value J^M if there were no liquid films. This, from [10], is given by

$$J^M = -D_M \frac{(c_1^A - c_1^D)}{\delta}. \quad [14]$$

D_M in this equation will have the same value as D_M in [10] if the mean ionic fractions $^1/_2(q_1^A + q_1^D)$ and $^1/_2(q_1^B + q_1^C)$ are equal. This condition will be almost fulfilled in the steady state of flux if the unstirred films on each side of the membrane have equal thicknesses f. Then dividing [14] by [10] gives

$$\frac{J^M}{J} = \frac{(c_1^A - c_1^D)}{(c_1^B - c_1^C)} \quad [15]$$

which may be rewritten in terms of ionic fractions q

$$\frac{J^M}{J} = 1 + \left(\frac{q_1^A - q_1^B}{q_1^B - q_1^C}\right) + \left(\frac{q_1^C - q_1^D}{q_1^B - q_1^C}\right). \quad [16]$$

The film flux

Derivation of an equation for the fluxes across the films F and H is complicated by the fact that the diffusion potential set up by the cations acts upon the mobile anions and creates a net concentration gradient across the film. In order to obtain a result in a sufficiently tractable form it has been found necessary to ignore any activity coefficient gradients across the film. These are almost certainly negligible as the stationary concentration gradient is found to be small in all practical cases.

The flux of solvent across the films is equal to that generated by the anomalous osmosis in the membrane. Its linear flow rate in the films is less than in the membrane as the available cross-section of the latter is reduced by the presence of the resin matrix: furthermore the rate is least when films are rate controlling as the P.D. across the membrane itself is then small. Thus it is only a minor approximation to neglect also the effect of mass flow on the ion fluxes in the films.

The flux equations for the film F thickness f bounded by planes A and B (figure 1) are

$$J_1 = -U_1 C_1 \left(RT \frac{d \ln C_1}{dx} + zF \frac{d\Phi}{dx}\right) \quad [17]$$

$$J_2 = -U_2 C_2 \left(RT \frac{d \ln C_2}{dx} + zF \frac{d\Phi}{dx}\right) \quad [18]$$

$$J_x = -U_x C_x \left(RT \frac{d \ln C_x}{dx} - zF \frac{d\Phi}{dx}\right), \quad [19]$$

where U and C are mobilities and concentrations in the solution and the subscript x has been used for the anions which are assumed for simplicity to have the same valency z as the cations. The following relations also hold

$$J_1 = -J_2 = J$$
$$J_x = 0$$
$$C_x = C_1 + C_2.$$

Since $U_x \neq 0$ and $C_x \neq 0$ [19] may be used to eliminate $d\Phi/dx$ and after some manipulation it is found that

$$J = \frac{2RT U_1 U_2 C}{f(U_1 - U_2)} \left[\left(\frac{Q_1^A U_1 + Q_2^A U_2}{Q_1^B U_1 + Q_2^B U_2}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right], \quad [20]$$

where C is the total concentration of the bulk solutions and Q is used to represent the ionic fraction of the cation indicated by the subscript in the solution at the plane indicated by the superscript.

The concentration gradient across the film is

$$\frac{dC_x}{dx} = \frac{J(U_1 - U_2)}{2RT U_1 U_2}. \quad [21]$$

A convenient expansion of the square root in [20] can be obtained using the binomial

series. Only the first three terms have been included here to give

$$J = \frac{RT\,U_1 U_2 C (Q_1^A - Q_1^B)}{f (Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)} \left[1 + \frac{(Q_1^A - Q_1^B)(U_1 - U_2)}{4\,(Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)}\right] \quad [22]$$

as the higher terms are quite negligible in practice.
Q_1^0 is the arithmetic mean of Q_1^A and Q_1^B and similarly for Q_2^0.

For the film H between planes C and D, assumed to have the same thickness f, the flux is

$$J = \frac{RT\,U_1 U_2 C (Q_1^C - Q_1^D)}{f (Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)} \left[1 - \frac{(Q_1^C - Q_1^D)(U_1 - U_2)}{4\,(Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)}\right] \quad [23]$$

where the Q^0 are the mean ionic fractions in this film.

Integral diffusion coefficients D_F and D_H for the two films may be defined from [22] and [23] by

$$D_F = \frac{RT\,U_1 U_2}{(Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)} \left[1 + \frac{(Q_1^A - Q_1^B)(U_1 - U_2)}{4\,(Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)}\right] \quad [24]$$

$$D_H = \frac{RT\,U_1 U_2}{(Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)} \left[1 - \frac{(Q_1^C - Q_1^D)(U_1 - U_2)}{4\,(Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)}\right]. \quad [25]$$

The algebraic terms in the square brackets are corrections for the net concentration gradients in the films and are normally less than 0.1 in practical circumstances. It is useful to recall that the diffusion coefficients D_M, D_F and D_H of [13], [24] and [25] are only valid over limited concentration differences as only the earlier terms in the series expansions have been retained. It has been found that these expressions are reliable provided the difference between the cationic fractions in the two solutions $(Q_1^A - Q_1^D)$ is not greater than 0.2 even when $U_1/U_2 \simeq 7$, an unusually large value. To ensure that D_M shall be independent of the thickness of the unstirred films these have been assumed to have the same thickness f so that $(Q_1^A - Q_1^B) \simeq (Q_1^C - Q_1^D)$. Thus the correction terms in the square brackets of [24] and [25] are almost equal and opposite.

The boundary concentrations

To use J from [22] and [23] to eliminate the second and third terms on the R.H.S. of [16] requires a relation between the ionic fractions just inside and just outside the membrane surface. The usual expression for ion-exchange selectivity towards ions of equal valency is

$$\frac{q_1\,Q_2}{q_2\,Q_1} = K_2^1, \quad [26]$$

where the coefficient K_2^1 may vary with ionic fraction but is often assumed constant. Even for such ideal behaviour the concentration relation obtained is inconveniently complicated and it will be postulated that an equation of the form

$$q_1 = a\,Q_1 + b \quad [27]$$

may be used where a and b are constants over the range Q_1^A to Q_1^D so that

$$\left.\begin{aligned}(q_1^A - q_1^B) &= a\,(Q_1^A - Q_1^B)\\ \text{and}\qquad (q_1^C - q_1^D) &= a\,(Q_1^C - Q_1^D)\end{aligned}\right\}. \quad [28]$$

Comparing [26] with [27] leads to the relation

$$a = \frac{K_2^1}{[1 + (K_2^1 - 1)\,Q_1]^2}. \quad [29]$$

If K_2^1 is known for the system, the extent of the range Q_1^A to Q_1^D over which a is reasonably constant may readily be evaluated. Frequently K_2^1 is not constant and, if 1 is the preferred ion $(K_2^1 > 1)$, K_2^1 usually decreases as Q_1 increases thereby reducing the composition dependence of a.
Substituting [28] into [16] gives

$$\frac{J^M}{J} = 1 + \frac{a\,(Q_1^A - Q_1^B)}{(q_1^B - q_1^C)} + \frac{a\,(Q_1^C - Q_1^D)}{(q_1^B - q_1^C)} \quad [30]$$

and by using [10], [22] and [23] to eliminate the concentration differences

$$\frac{J^M}{J} = 1 + \frac{a\,X\,D_M f}{C\,\delta}\left(\frac{1}{D_F} + \frac{1}{D_H}\right) \quad [31]$$

is obtained.
If a mean diffusion coefficient $\bar{D}$ in the films is defined by

$$\frac{1}{D_F} + \frac{1}{D_H} \equiv \frac{2}{\bar{D}} \quad [32]$$

then [31] may be written

$$\frac{J^M}{J} = 1 + \frac{2a\,X\,D_M f}{C\,\delta\,\bar{D}}. \quad [33]$$

Consideration of the definitions of D_F and D_H shows that $\bar{D}$ is given, to close approximation, by

$$\bar{D} = \frac{RT\,U_1 U_2}{(Q_1^0\,U_1 + Q_2^0\,U_2)}, \quad [34]$$

where Q_1^0 and Q_2^0 are now $^1/_2\,(Q_1^A + Q_1^D)$ and $^1/_2(Q_2^A + Q_2^D)$ respectively, since only the squares and differences of the correction terms in [24] and [25] are involved and these are certainly negligible.

Determination of the film thickness

Equation [33] is not convenient for the determination of f. J^M is necessarily unknown

and the equation requires too many membrane parameters. These can be eliminated if two membranes are available which differ in thickness but are identical in all other respects. The fluxes across these membranes are then determined with the same external solutions and stirring conditions. If the membranes have thicknesses δ_a and δ_b and the observed cation fluxes are J_a and J_b then, using [14] and [34] for each membrane, it can be readily shown that

$$f = \frac{C\,\bar{D}\,(Q_1^D - Q_1^A)\,(J_a\,\delta_a - J_b\,\delta_b)}{2\,J_a\,J_b\,(\delta_a - \delta_b)} \qquad [35]$$

so that f may be determined without knowing any membrane properties other than thickness.

When two such membranes are not available f can still be estimated provided it may be assumed that, for constant Q_1^A and Q_1^D, $\bar{D}$ and D_M remain constant over a range of solution concentrations C which are dilute compared with the membrane concentration X. If the fluxes J_c and J_d are determined at two external concentrations C_c and C_d, everything else being held constant, then it is found from [14] and [34] that

$$f = \frac{C_c\,C_d\,\bar{D}\,(Q_1^D - Q_1^A)\,(J_c - J_d)}{2\,J_c\,J_d\,(C_c - C_d)} \qquad [36]$$

and in this case no information at all about the membrane is necessary.

If the film thickness f_0 and the flux J_0 are determined for a standard concentration, composition difference $(Q_1^D - Q_1^A)$ and stirring speed, then the value of f at any other stirring speed can be obtained from the corresponding flux J, since from [14] and [34]

$$f - f_0 = \frac{C\,\bar{D}\,(Q_1^D - Q_1^A)\,(J_0 - J)}{2\,J_0\,J}. \qquad [37]$$

Determination of membrane diffusion coefficient

The effective static film thickness in a stirred diffusion cell is not a quantity of primary significance. Once however this quantity has been established for a particular cell and stirring arrangement it will presumably be independent of the nature of the membrane and solutions providing that the viscosity of the latter does not greatly change. Knowing the value of f it is a straightforward matter to determine the membrane interdiffusion coefficient D_M for any pair of ions of equal valency. This quantity is important in characterising the electrochemical properties of the membrane, and its precise evaluation for a membrane in contact with dilute solutions has hitherto been impossible on account of the interfering effects of solution films.

Rearranging [14] and [34] once more gives

$$\frac{D_M\,X\,a}{\delta} = \frac{C\,\bar{D}\,J}{[C\,\bar{D}\,(Q_1^A - Q_1^D) - 2\,J\,f]} \qquad [38]$$

in which all the membrane parameters have been collected on to the L.H.S. This gives what is, in effect, the membrane permeability coefficient. The membrane thickness and concentration are readily determined and a is obtainable from conventional exchange equilibrium data so that D_M may be calculated.

Experimental

The theory developed in the preceding paragraphs has been tested by determining the effective film thickness under various conditions for cation-exchange membranes in a mechanically stirred diffusion cell. The cell and stirring arrangements were completely symmetrical about the membrane so that the assumption of equal film thicknesses on both sides of the membrane would be valid.

The pair of cations chosen was sodium and hydrogen. These differ greatly in mobility so that $\bar{D}$ may readily be varied by choosing the ionic fractions in solution. The electrolytes were the analytical grade chlorides. Concentrated stock solutions were prepared in deionized water and analyzed. The mixed solutions were made up from these by weighing and their absolute compositions were known with an accuracy of $\pm$ 0.1%. Interdiffusion coefficients $\bar{D}$ in these solutions were calculated from [34] using ionic mobilities at infinite dilution. They are listed in table 1.

Table 1

Cationic interdiffusion coefficient $\bar{D}$ in $Na^+ + H^+$ solutions

Composition range		$\bar{D}$ ($cm^2\ sec^{-1} \cdot 10^{-6}$)		
Q_H^A	Q_H^D	15°C	25°C	35°C
0.125	0.225	35.98	45.55	55.88
0.425	0.575	18.07	23.34	29.33
0.725	0.875	12.38	16.10	20.38

Apparatus and technique

The diffusion apparatus was basically the steady-state design described previously [12]. The membrane was clamped unsupported between the flanges of the two Pyrex glass half-cells (fig. 2) of internal diameter 4 cm and depth 4 mm. A constant flow of the solutions was maintained through each half-cell. They were stirred by Polythene paddles with eight blades cut from discs 3 cm diameter and 4 mm thick. A small piece of soft iron was buried in the Polythene along a diameter of each paddle and the thickness was shaved down so that they would just rotate freely in

the cell when assembled. The paddles were driven by rotating magnets outside the cell close to its upper and lower faces. The two paddles were rotated at equal speeds and a number of constant values could be selected by means of a gear box between the primary motion unit and the magnet shafts.

The ionic flux was calculated from the product of the solution flow-rate and the difference between the compositions of the solutions entering and leaving the half-cell. The flow rates were determined by collecting the effluents for a known time and weighing. The solution compositions were determined from conductance measurements. The a. c. bridge operated at 1000 cycles sec^{-1}. The sensitivity of the original bridge [12] was increased by the addition of a further amplification stage in the detector circuit. A conductivity cell fitted in one flow line of the apparatus was used to indicate the attainment of a steady state of ion flux. The analytical determinations were carried out using high resistance cells immersed in an oil thermostat maintained at $25 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ °C.

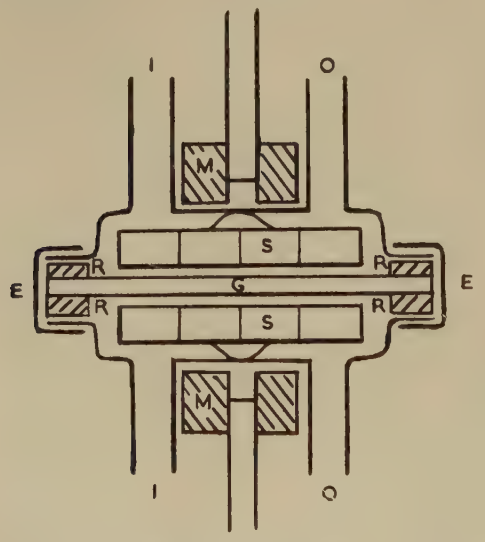


Fig. 2. The diffusion cell and stirrers. *G* membrane, *R* rubber gaskets, *E* external rubber seal, *I* and *O* solution inlets and outlets, *S* Polythene stirrers with iron cores, *M* rotating magnets

The measured conductances of the effluent solutions were corrected to constant total concentrations by making allowance for the electro-osmotic transfer of solvent across the membrane. This solvent flow was measured in separate experiments to be described elsewhere. The differences between the conductances of the influent and effluent solutions were converted to changes in cationic composition using calibration curves prepared using known mixtures. Measurements were made on the solutions entering and leaving both half-cells so that two values for the interdiffusion flux were obtained in each experiment.

Membranes

Homogenous phenol sulphonic acid + formaldehyde membranes (Zeo-Karb 315 supplied by Permutit Co. Ltd.) were used throughout. When received both surfaces of the membrane had an identical glossy finish. One membrane (membrane 1) was used in this condition to study the effects of stirring rate and external solution concentration. A second membrane (membrane 2) had its glossiness removed by rubbing while moist with "wet and dry" paper. After a series of flux measurements this membrane was rubbed down in the same way to half its original thickness and the same series of flux measurements repeated.

The membrane thicknesses, matrix volume fractions and fixed charge concentrations were determined as before (13), and are listed in table 2. The experiments were all carried out with dilute external solutions ($X/C > 10$) so that sorption of anions and osmotic swelling did not affect X appreciably.

Table 2

Characteristics of Zeo-Karb 315 membranes in the sodium form, equilibrated with water at 25°

membrane	thickness (cm)	porosity	cation conc. X (mequiv. cm^{-3})
1	0.118	0.832	0.410
2a	0.114	0.809	0.445
2b	0.057	0.809	0.445

It was necessary to investigate the distribution of sodium and hydrogen ions between the membranes and aqueous solutions to determine whether the linear concentration relation of equation [27] was a valid approximation with a constant value for a. The results have already been puplished (11).

K^{H}_{Na} for the H^+/Na^+ exchange on Zeo-Karb 315 was found to be almost constant at 1.1. This value, determined with 0.01 M solutions may be assumed to apply also at 0.02 and 0.05 M. Thus from [29]

$$a = \frac{1 \cdot 1}{(1 + 0.1\, Q_1)^2} \cdot$$

Three composition ranges were chosen for flux measurements; these were:

$$(1) \quad Q^A_H = 0.125; \qquad Q^D_H = 0.225;$$
$$(2) \quad Q^A_H = 0.425; \qquad Q^D_H = 0.575;$$
$$(3) \quad Q^A_H = 0.725; \qquad Q^D_H = 0.875.$$

For each of these the mean value of a differs by less than 1.5% from the true value at either membrane/solution interface. The assumption of constant a, used in equation [30], is therefore justified in the present case.

Results and Discussion

Flux measurements were made at 15°, 25° and 35° with membrane 1 for all three composition ranges at external concentrations of 0.02 and 0.05 M using a standard stirring rate of 180 rev. min^{-1}. For the middle composition range at 25° four other stirring speeds were also used. Both thicknesses of membrane 2 were examined at 25° and 180 rev. min^{-1} for the middle composition range at concentrations of 0.01, 0.02 and 0.05 M. The solutions actually in the half-cells correspond closely with the effluents and differ from the influents by a small amount determined by the fluxes and rates of flow of solution. The influent solutions were chosen so as to produce ef-

fluents whose compositions came as near as possible to the standard ranges quoted in the table above. The observed fluxes were corrected for any very small differences between the actual and nominal composition ranges, assuming that the flux was directly proportional to the composition difference between the effluent solutions. The corrected fluxes are listed in table 3.

Table 3

Ionic fluxes across membrane 1 at 15°, 25° and 35°C

1) Stirring rate 180 rev./min., $C = 0.02$ mole/l.

ionic fraction Q_H^A	ionic fraction Q_H^D	flux J (mole sec^{-1} cm^{-2} · 10^{-10}) 15°C	25°C	35°C
0.125	0.225	27.2	35.9	44.5
0.425	0.575	19.5	26.4	33.3
0.725	0.875	16.4	22.1	27.0

2) Stirring rate 180 rev./min., $C = 0.05$ mole/l.

0.125	0.225	41.3	53.0	64.4
0.425	0.575	34.4	44.3	54.5
0.725	0.875	23.9	29.9	38.6

3) Ionic fluxes across membrane 1 at 25°C., $Q_H^A = 0.425$, $Q_H^D = 0.575$.

Stirring rate (rev./min.)	C (mole/l.)	flux J (mole sec^{-1} cm^{-2} · 10^{-10})
60	0.05	41.3
90	0.02	24.4
120	0.05	43.1
180	0.02	26.4
180	0.05	44.3
270	0.02	26.7

4) Ionic fluxes across membrane 2 at 25°C. $Q_H^A = 0.425$, $Q_H^D = 0.575$. Stirring rate 180 rev./min.

C (mole/l.)	flux J (mole sec^{-1} cm^{-2} · 10^{-10}) memb. 2a	memb. 2b
0.01	20.9	27.9
0.02	32.5	43.7
0.05	45.3	76.5

The thickness f of the unstirred film has been calculated, using [35], from the variation of flux with thickness of membrane 2. These data have also been used with [36] to estimate f from the variation of flux with C. The values of f are given in table 4. From the theoretical point of view the most reliable values come from the variation of flux with thickness. They are as constant as can be expected since the difference between the fluxes appearing in the numerator of [35] makes f sensitive to experimental error. The values of f from the variation of J with C are also satisfactorily constant and their mean value agrees reasonably with that from the thickness variation method.

Table 4

Thickness of unstirred film using membrane 2. Stirring rate 180 rev./min.

From variation of flux with thickness

soln. concn. C (mole/l.)	film thickness f (cm. · 10^{-3})
0.01	4.2
0.02	5.3
0.05	3.6
	mean 4.4

From variation of flux with concentration C.

membrane	soln. concn. (mole/l.) C_c	C_d	film thickness f (cm · 10^{-3})
2a	0.01	0.05	5.7
2a	0.02	0.05	5.1
2a	0.01	0.02	6.0
2b	0.01	0.05	5.0
2b	0.02	0.05	5.7
2b	0.01	0.02	4.5
			mean 5.3

The flux data for membrane 1 have been used to calculate f as a function of temperature and solution composition by employing [36]. The values are given in table 5. It can be seen that the relative variation of f with temperature at constant composition is less than one third of the changes in $\overline{D}$ and solution viscosity over the same temperature range. The variation of f with composition range at constant temperature is unexpected and there is no apparent reason why there should be a maximum in the middle range. That this may be due to an untraced experimental error is suggested by the fact that the values of f in the middle range are substantially larger than those in table 4 determined with the same solutions and stirring conditions and a very similar membrane.

Having regard to the experimental uncertainty in the differences between fluxes, the values in tables 4 and 5 show an encouraging

Table 5

Thickness of unstirred film from variation of flux with solution concentration at several compositions

Membrane 1, $C_c = 0.02$ M, $C_d = 0.05$ M. Stirring rate 180 rev./min.

ionic fraction Q_H^A	ionic fraction Q_H^D	film thickness f (cm · 10^{-3}) 15°C	25°C	35°C	mean
0.125	0.225	7.5	6.8	6.5	6.9
0.425	0.575	10.0	8.9	8.6	9.2
0.725	0.875	6.1	5.7	4.7	5.5
		mean 7.9	7.1	6.6	

consistency. It is concluded that the *Nernst* model of a static solution layer at the boundary between a stirred solution and a solid phase, the thickness of which is determined only by the stirring conditions, is a useful approximation for ion-exchange membrane cells. It provides a quantitative basis for evaluating the data obtained from such cells over the range of solution concentrations and temperatures normally encountered.

The variation of f with stirring rate for membrane 1 has been calculated from [37] taking $f_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ cm at 180 rev. min^{-1}. The curve of f in figure 3 is not tending towards zero but to a constant value of about $4.7 \cdot 10^{-3}$ cm at high stirring speeds. This is similar to the values found for other stirred heterogeneous systems [14]. It is known that the use of jets of solution directed across the membrane surface will reduce one hundredfold the film thickness [8].

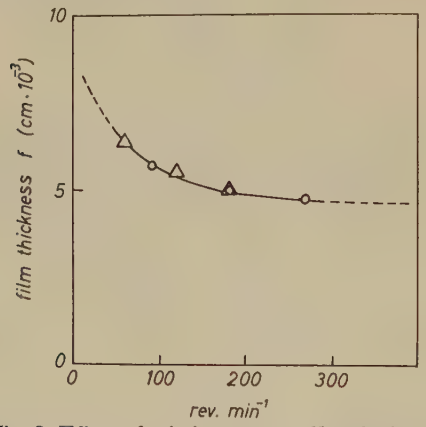


Fig. 3. Effect of stirring rate on film thickness
△ $C = 0.05\ M$; ○ $C = 0.02\ M$

There may be a finite limit to the attainable effective film thickness. The statistical nature of the cross-linked polymeric net work of the resin ensures that loose chain ends will project from the membrane into the solution giving rise to a diffuse boundary on the molecular scale between the two phases. With charged polymers these chain ends will be fairly extended and the diffuse layer may be expected to have a thickness of the order of $1 \cdot 10^{-5}$ cm. This layer could not be properly stirred but, as its permeability properties would be intermediate between those of the bulk membrane and solution, the effective static film thickness would be less than that of the diffuse layer. This limit does not appear to have been reached by available stirring devices and the performance of cells containing dilute solutions will usually be determined in part by the presence of unstirred films. The treatment described in this paper enables this difficulty to be overcome since, once f has been determined for the cell and stirrers, the maximum flux J^M and the interdiffusion coefficient in the membrane D_M can both be calculated from the observed flux.

An examination of the values of J^M and D_M from the flux data is deferred to a further paper. One of the authors (*D. M.*) is grateful to the Carnegie Trust for the Universities of Scotland for the award of a Post Graduate Research Scholarship.

Summary

The application of the *Nernst* theory of transport control in heterogeneous reactions to ion-exchange membrane cells is discussed and equations developed for the ionic fluxes in a bi-ionic exchange system. The fluxes are determined partly by diffusion in the membrane and partly by diffusion through solution films adhering to the membrane surfaces.

These equations permit the determination of the thicknesses of the adhering films from flux measurements without requiring any knowledge of the membrane other than its linear dimensions. Once the film thickness has been determined the observed fluxes can be corrected for inefficient stirring enabling the transport properties of the membrane itself to be evaluated.

Experimental data are given which show that the film thickness is, to good approximation, determined only by the cell design and stirring efficiency and is independent of the membrane surface, solution concentration, composition and temperature. This is in support of *Nernst*'s suggestions.

In the cell described mechanical stirring reduced the films to about $4.5 \cdot 10^{-3}$ cm at 270 rev./min. It appeared that faster stirring would not effect any further significant improvement. Similar values have been obtained by other workers for a wide range of heterogeneous systems.

Zusammenfassung

Die Anwendung der *Nernst*schen Theorie der transportkontrollierenden Faktoren heterogener Reaktionen auf Ionenaustauscher-Membranen wird diskutiert, und es werden Gleichungen für den Ionenfluß in zwei ionischen Austauschersystemen abgeleitet.

Die Ströme sind teilweise durch Diffusion in der Membran und teils durch Diffusion im Lösungsfilm, der auf der Membranoberfläche adsorbiert ist, bestimmt.

Die abgeleiteten Gleichungen erlauben die Bestimmung der Dicke des adhärierenden Films aus den Strommessungen, ohne daß irgend eine Kenntnis über die Membranen außer ihren Lineardimensionen erforderlich ist. Wenn erst einmal diese Filmdicken bekannt sind, können die beobachteten Ströme auf ungenügende Rührung korrigiert werden, so daß die Transporteigenschaften der Membran selbst sich auswerten lassen.

Experimentelle Ergebnisse zeigen, daß die Filmdicke in guter Näherung nur durch die Zellform und die Wirksamkeit der Rührung bestimmt ist und daß sie unabhängig ist von der Membranoberfläche der Lösungskonzentration, der Zusammensetzung und der Temperatur. Das ist in Übereinstimmung mit den *Nernst*schen Annahmen.

In der beschriebenen Zelle reduziert das mechanische Rühren mit 270 Umdrehungen pro min die Filme auf etwa $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm. Es schien, daß schnelleres Rühren keinen weiteren wesentlichen Effekt bringt. Ähnliche Werte wurden von anderen Bearbeitern für einen weiten Bereich heterogener Systeme gefunden.

References

1) *Nernst, W.*, Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904).
2) *Boyd, G. E., A. W. Adamson* and *L. S. Myers* J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2836 (1947).
3) *Adamson, A. W.* and *J. J. Grossman*, J. Chem. Phys. **17**, 1002 (1949).
4) *Grossman, J. J.* and *A. W. Adamson*, J. Phys. Chem. **56**, 97 (1952).
5) *Kressman, T. R. E.* and *J. A. Kitchener*, Disc. Faraday Soc. **17**, 90 (1949).
6) *Tetenbaum, M.* and *H. P. Gregor*, J. Phys. Chem. **58**, 1156 (1954). For a useful summary see: *Kitchener, J. A.*, Ion Exchange Resins (London 1957).
7) *Helfferich, F.*, Z. physik. Chem. N. F. **4**, 386 (1955).
8) *Helfferich, F.*, Disc. Faraday Soc. **21**, 83 (1956).
9) *Partridge, S. M.* and *A. M. Peers*, J. Appl. Chem. **8**, 49 (1958).
10) *Mackie, J. S.* and *P. Meares*, Proc. Roy. Soc. A **232**, 498 (1955); *Schlogl, R.* and *U. Schodel*, Z. physik. Chem. N. F. **5**, 372 (1955).
11) *Mackay, D.* and *P. Meares*, Trans. Faraday Soc. **55**, 1221 (1959).
12) *Mackie, J. S.* and *P. Meares*, Proc. Roy. Soc. A **232**, 510 (1955).
13) *Mackie, J. S.* and *P. Meares*, Proc. Roy. Soc. A **232**, 485 (1955).
14) *Brunner, E.*, Z. physik. Chem. **47**, 56 (1904).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

The Influence of Ultrasonic Waves on the Viscosity and Stability of Vanadium Pentoxide Sol

By Satya Prakash and Alakh Dhari Pandey

With 7 tables

(Received May 26, 1959)

In 1936 *Freundlich* and coworkers (1) observed that ultrasonic waves are capable of liquefying thixotropic gels and they can reduce the viscosity of certain colloidal solutions.

This fact was observed even earlier by *A. Szalay* (2) (1933), *Kumura*, and *Heymann* (3) (1935) in the case of substances like gelatin, gum arabic, cellulose derivatives, soap etc. *Prakash* and coworkers (4) (1958) in their previous publications have reported their results on the effect of ultrasonic waves on the stability of colloidal solutions and in one of these publications, they have investigated in detail the influence of ultrasonic waves on the viscosity of ceric hydroxide sol.

In the present paper, we shall report our results on the viscosity and stability of vanadium pentoxide sol. The sol is notable for its mechanical, magnetic and acoustic birefringence, a reference to which has already been made by *Freundlich* and coworkers and by *Prakash* (5) (1936).

In this last mentioned paper, *Prakash* has discussed the magnetic birefringence of vanadium pentoxide, mercuric sulphosalicylic acid and other sols which are known to set to gels.

Experimental

Vanadium pentoxide sol was prepared by grinding ammonium vanadate with concentrated hydrochloric acid, washing the red vanadic acid a number of times with water till it passed the colloidal state. The sol was further purified by dialysis and stocked in jena glass bottles. It contained 1.1068 gms. of vanadium pentoxide per litre.

The experimental technique has been described in a previous paper (6) (1958). The ultrasonic waves were obtained from *Mullard*'s high frequency generator using a barium titanate transducer with a frequency of 1 Mc/s megacycle and output of 225 watts per sq. cm. The sol was taken in a jena glass container placed at a distance from the crystal suited to give a good fountain accompanied with a dense fog. We have determined the changes in hydrogen ion concentration and specific conductivity after exposing the sols for various intervals. The experiments were done at different concentrations of the sol (A, $A/2$, $A/3$ and $A/4$, where A is the original concentration). The temperature during these measurements was fixed at 30°C in a thermostat provided with a thermomix. The viscosities of these sols were determined almost immediately after exposing them to ultrasonic waves. The measurements were taken at 30°C by means of *Ostwald*'s viscometer, viscosity of water taken to be unity.

Table 1
Sol A

Exposure in hours	Specific conductivity $ohm^{-1}\,cm^{-1} \cdot 10^4$	pH	Viscosity
0	3.92	3.35	1.1932
1	4.32	3.30	1.1607
2	4.59	3.24	1.1221
3	4.84	3.15	1.0854
4	5.02	3.09	1.0725
5	5.22	3.04	1.0632
6	5.47	2.95	1.0494

From the results recorded in these tables (1, 2, 3 and 4), it will be seen that there is a considerable increase in specific conductivity and hydrogen ion concentration of the

Table 2

Sol *A*/2

Exposure in hours	Specific conductivity $ohm^{-1}\,cm^{-1} \cdot 10^4$	pH	Viscosity
0	2.42	3.55	1.1448
1	2.85	3.45	1.1124
2	3.12	3.36	1.0855
3	3.52	3.26	1.0682
4	3.83	3.20	1.0554
5	4.23	3.12	1.0462
6	4.54	3.05	1.0385

Table 3

Sol *A*/3

Exposure in hours	Specific conductivity $ohm^{-1}\,cm^{-1} \cdot 10^4$	pH	Viscosity
0	1.93	3.65	1.0952
1	2.32	3.50	1.0724
2	3.12	3.38	1.0562
3	3.52	3.25	1.0362
4	3.92	3.20	1.0286
5	4.26	3.15	1.0164
6	4.47	3.10	1.0148

Table 4

Sol *A*/4

Exposure in hours	Specific conductivity $ohm^{-1}\,cm^{-1} \cdot 10^4$	pH	Viscosity
0	1.74	3.68	1.0525
1	2.18	3.6	1.0434
2	2.91	3,52	1.0365
3	3.47	3.44	1.0292
4	3.86	3.36	1.0174
5	4.18	3.24	1.0152
6	4.40	3.15	1.0132

vanadium pentoxide sol as the time of exposure to ultrasonic waves is increased. The viscosities of these sols, however, show a decrease to 13.5% in sol *A*, 9.5% in sol *A*/2, 7.36% in sol *A*/3 and 3.8% in sol *A*/4. A considerable increase in hydrogen ion concentration (pH falling from 3.68 to 2.95) and corresponding increase in the electrical conductivity values shows that colloidal vanadium pentoxide is also undergoing a type of a chemical change. It is well known that vanadium pentoxide which is only slightly soluble in water dissolves readily in hydrogen peroxide [*J. B. Cammerer* (7) 1890]. The hydrogen peroxide complex soon loses its extra oxygen and becomes a metastable supersaturated solution of vanadic acid. We are of opinion that the high conductivity and a low pH is due to the supersaturated solution of vanadic acid or some peroxy-vanadic acid formed under the influence of ultrasonic waves which invariably gives rise to small quantities of hydrogen peroxide [*J. Meyer* (8) 1927].

Kinetics of the change in viscosity of the unexposed and exposed vanadium pentoxide sol in presence of electrolytes

When small concentrations of electrolytes like potassium chloride and barium chloride were added to vanadium pentoxide sol, the viscosity continuously increases with time and after a certain interval the sol precipitates. These changes in viscosities are recorded in tables 5 and 6.

Table 5

15 c.c. of the sol *A* was taken and the amount of N/40 KCl added was 6 c.c., the total volume was raised to 30 c.c.

Time after mixing the electrolyte in mins.	Original sol unexposed Viscosity	Sol exposed for one hour Viscosity	Sol exposed for two hours Viscosity	Sol exposed for three hours Viscosity
0	1.085	1.080	1.076	1.062
10	1.118	1.084	1.082	1.066
20	1.131	1.095	1.088	1.069
30	1.137	1.102	1.094	1.074
40	1.146	1.108	1.098	1.079
50	1.152	1.114	1.106	1.084
60	1.160	1.119	1.112	1.092
70	1.175	1.124	1.122	1.104
80 }	Coagulated	1.132	1.130	1.118
90 }	partially	1.144	1.140	1.134

Table 6

15 c.c. of sol *A* was taken; the amount of N/500 $BaCl_2$ added was 6 c.c., and the total volume raised to 30 c.c.

Time after mixing the electrolyte in mins.	Original sol unexposed Viscosity	Sol exposed for three hours Viscosity
0	1.121	1.058
10	1.153	1.062
20	1.167	1.069
30	1.175	1.074
40	1.209	1.082
50	1.223	1.099
60	1.245	1.104
70	1.278	1.112
80 }	Coagulated	1.122
90 }	partially	1.134

Table 7

2 c.c. of sol was taken and raised to 8 c.c. after mixing the electrolyte. The coagulation points were recorded after 30 mins.

Time of exposure	Amount necessary for coagulation KCl N/40	$BaCl_2$ N/500
0	2.75 c.c.	2.55 c.c.
1	2.84 c.c.	2.75 c.c.
2	2.90 c.c.	3.00 c.c.
3	3.05 c.c.	3.15 c.c.

The coagulation values of vanadium pentoxide sol, exposed for different intervals of

time and the unexposed one are given below in table 7.

The viscosities of the unexposed vanadium pentoxide sol could be followed up to 70 minutes after which the sol coagulated, the sols on exposure to ultrasonic waves became more stable and did not show coagulation for many hours; the change in viscosity was slower and almost became constant after one and half hour. Our coagulation results also show that the sol after exposure to ultrasonic waves becomes more stable towards electrolytes.

Summary

The vanadium pentoxide sol when exposed to ultrasonic waves shows an increased value of hydrogen ion concentration and conductivity. It is postulated that this change is due to either supersaturation of metavanadic acid in presence of the high frequency waves or to the production of peroxyvanadic acid under the influence of hydrogen peroxide which is known to be formed in traces under these conditions. The change in viscosity of vanadium pentoxide sol in presence of electrolytes under the influence of ultrasonic waves has also been recorded.

Zusammenfassung

Das Vanadium-Pentoxyd-Sol zeigt, wenn Ultraschall ausgesetzt, einen steigenden Wert an Wasserstoffionen-Konzentration und Leitfähigkeit. Es wird festgestellt, daß diese Veränderung entweder einer Übersättigung an Meta-Vanadinsäure in Gegenwart der Ultraschallwellen oder der Erzeugung von Peroxyd-Vanadinsäure unter Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben ist. Wasserstoffsuperoxyd wird bekanntlich unter diesen Bedingungen in Spuren gebildet. Über die Änderung der Viskosität des fraglichen Sols in Gegenwart von Elektrolyten unter gleichzeitigem Einfluß von Ultraschall wird ebenfalls berichtet.

References

1) *Freundlich, H.* and *D. W. Gillings*, Trans. Faraday Soc. **32**, 966 (1936).
2) *Szalay, A.*, Z. phys. Chem. A. **164**, 234 (1933).
3) *Heymann, E.*, Trans. Faraday Soc. **31**, 846 (1935).
4) *Prakash, S.* and *A. K. Ghosh*, Kolloid-Z. **158**, 33–35 (1958).
5) *Prakash, S.*, Proc. Indian. Acad. Sci. **4**, 332–344 (1936).
6) *Prakash, S.* and *A. K. Ghosh*, Kolloid-Z. **160**, 33–35 (1958).
7) *Cammerer, J. B.*, Chem. Ztg. **15**, 957 (1890).
8) *Meyer, J.* and *A. Paulletta*, Z. physik. Chem. **125**, 49 (1927); Z. anorg. Chem. **161**, 321 (1927).

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Dielectric Properties of Emulsions

I. Dielectric Constants of O/W Emulsions

By Tetsuya Hanai, Naokazu Koizumi and Rempei Gotoh

With 2 figures in 3 details and 1 table

(Received August 27, 1959)

1. Introduction

A number of studies have been carried out experimentally and theoretically on the dielectric properties of colloidally or coarsely dispersed systems (1). Recently *Reynolds* and *Hough* (2) discussed about the relationships between the theoretical formulae proposed for the dielectric constants of dispersed systems. However, the validity of those formulae has not been examined yet for lack of experimental data obtained over a wide range of concentration.

The present authors intended to examine the validity of the theoretical formulae with our experimental data. Since most of the theories proposed have been based upon an assumption of spherically dispersed particles, it may be reasonable for our purpose to use data of emulsion rather than those of suspensions where the dispersed particles are not spherical generally. The dielectric constants of O/W emulsions were measured over a wide range of concentration as well as measuring frequency and the data were compared with the theoretical values.

2. Experimental

Apparatus and Measurements. — Capacitance and conductance measurements were carried out over a frequency range of 20 cps. to 3 mc. by means of a conductance-capacitance bridge (3). The measuring cell consisted of two concentric platinum cylinders whose empty capacitance was about 1.5 $\mu\mu$F. The cell constant was determined accurately by several standard liquids. The accuracy of the dielectric constant was within $\pm 0.5\%$.

Preparation of Emulsions. — Nujol was used as the oil phase and mixed with carbon tetrachloride in order to adjust the density of the disperse phase to that of water. The oil was saturated in advance with an emulsifying agent which consisted of an equi-weight mixture of Atlas Powder Co. Tween 20 and Span 20. The concentration of the agent in oil was about 1%. By shaking the mixtures of oil and water, stable emulsions of O/W type were obtained up to 85% in volume concentration. The particle size of oil droplets was in a range of 6 to 20 μ in diameter.

3. Results

The dielectric constant and the electrical conductivity measured on the O/W emulsion of 50% in concentration at 30° C are plotted against the measuring frequency in Fig. 1. In the lower frequency range the dielectric constant increased rapidly with decreasing fre-

quency, while the electrical conductivity remained constant irrespective of the frequency. Above about 100 kc the observed dielectric constant showed a constant value independent of frequency. Such a frequency dependence of the apparent dielectric constant ε_{app} is expressed well by the following empirical formula:

$$\varepsilon_{app} - \varepsilon = A\,\omega^{-m} \qquad [1]$$

where ε is the limiting value of ε_{app} at high frequencies, A and m the empirical constants, and ω the angular frequency. The value of m was about 1.7 irrespective of the concentration of emulsion. The value of A increased with increasing electrical conductivity of emulsions. Such a frequency dependence of the dielectric constant has been reported also for some other cases (4). This effect may be attributed to the electrode polarization which arises from the electrolytic polarization of ions on the electrode surface. The limiting value ε is regarded as the true dielectric constant of emulsion without any contribution of the electrode polarization.

The true dielectric constants of O/W emulsions in various concentration at 30° C are listed in Table 1, and are plotted against the concentration of oil in Fig. 2.

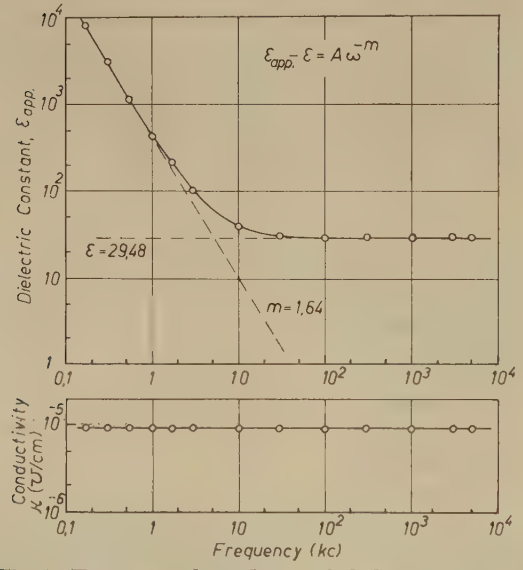


Fig. 1. Frequency dependence of dielectric constants and electrical conductivities for the O/W emulsion of 50% in concentration at 30° C

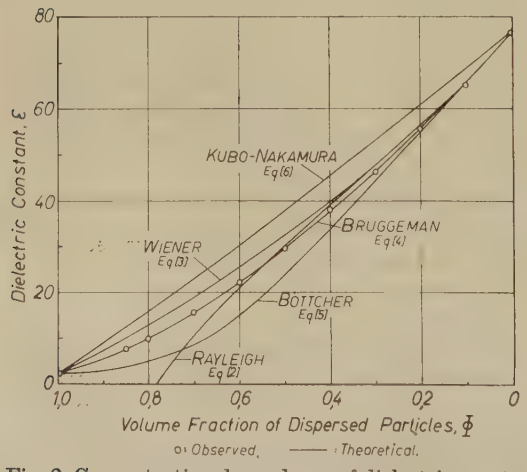


Fig. 2. Concentration dependence of dielectric constants for the O/W emulsion at 30° C

Table 1

Dielectric constants observed and calculated for the O/W emulsion at 30° C

Volume fraction of dispersed particle Φ	Dielectric constant ε observed	calculated by *Kubo-Nakamura* Eq. [6]	*Wiener* Eq. [3]	*Rayleigh* Eq. [2]	*Bruggeman* Eq. [4]	*Böttcher* Eq. [5]
0.0	76.80	76.80	76.80	76.80	76.80	76.80
0.1	65.42	68.78	66.33	66.33	66.11	65.86
0.2	55.48	60.84	56.77	56.73	56.00	55.01
0.3	46.36	53.02	48.01	47.76	46.50	44.28
0.4	38.06	45.27	39.95	39.12	37.65	33.81
0.5	29.48	37.68	32.51	30.44	29.51	23.85
0.6	22.28	30.21	25.62	21.24	22.13	15.06
0.7	15.72	22.92	19.22	10.84	15.60	8.643
0.8	9.78	15.84	13.26	− 1.79	10.04	5.124
0.85	7.73	12.42	10.44	− 9.44	7.671	4.120
0.9	—	9.09	7.702	−18.39	5.605	3.409
0.95	—	5.83	5.058	−29.15	3.873	2.890
1.0	2.50	2.50	2.50	−42.44	2.50	2.50

Several workers (5) found the dielectric dispersion of the *Maxwell-Wagner* type due to the interfacial polarization for the W/O emulsions[1]). No dielectric dispersion of such a kind was observed in the present emulsions of O/W type.

Voet (6) found that the dielectric constants of the suspensions dispersed in oils decreased on agitation. This phenomenon was ascribed to the change of the state of agglomeration of dispersed particles. In the present measurements of O/W emulsions, such a decrease in the dielectric constant by agitation was not observed.

4. Discussion

Theoretical formulae for the dielectric constant of dispersion system of spherical particles have already been proposed by several workers.

[1]) Our experimental investigation on the dielectric behavior of the W/O emulsion will be reported in this Zeitschrift later.

Rayleigh (7) showed that, for a regular arrangement of spherical particles in rectangular order, the dielectric constant of dispersions is given by:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3\Phi}{\frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} - \Phi - 1.65 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + \frac{4}{3}\varepsilon_m} \Phi^{10/3}} \right], \quad [2]$$

where ε_m, ε_p and ε are the dielectric constants of the continuous medium, the dispersed particle and the dispersion system respectively, and Φ the volume fraction of dispersed particle.

For a dilute dispersion, where $\Phi \ll 1$, the term containing $\Phi^{10/3}$ can be neglected. Then Eq. [2] becomes:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \Phi. \quad [3]$$

This Eq. [3] was given by *Wiener* (8). For a random distribution of spherical particles, *Wagner* (9) derived the same formula as Eq. [3].

Extending Eq. [3] to a concentrated dispersion, *Bruggeman* (10) obtained the following formula:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_m - \varepsilon_p} = (1 - \Phi) \sqrt[3]{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}}. \quad [4]$$

Böttcher (11) assumed that the environment of a spherical particle may be considered as a continuous dielectric with dielectric constant ε, and derived the following formula for a spherical dispersion:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon} \Phi. \quad [5]$$

Recently *Kubo* and *Nakamura* (12) have computed electrostatically the dielectric increment associated with the successive addition of dispersed particles, and have arrived at the following formula for the spherical dispersion:

$$\frac{3\varepsilon_p}{(2+C)\varepsilon_p + (1-C)} \log \frac{\varepsilon_p - \varepsilon}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} - \frac{(2+C)\varepsilon_p - 2(1-C)}{[(2+C)\varepsilon_p + (1-C)](2+C)} \log \frac{(2+C)\varepsilon + (1-C)}{(2+C)\varepsilon_m + (1-C)} = \log(1-\Phi),$$

$$C = 1 - \frac{4\pi}{9\sqrt{3}} = 0.19387 \quad [6]$$

In Table 1 and Fig. 2 are shown the theoretical values and curves obtained respectively by Eqs. [2]–[6] together with our experimental data.

From the present results, it may be concluded that, among five equations [2]–[6], *Bruggeman*'s one fits best to our experimental results over the whole range of concentration.

Summary

Dielectric constants of O/W emulsions were measured over a wide range of concentration and at frequencies ranging from 20 cps. to 3 mc.

No dielectric dispersion due to the interfacial polarization was observed in the experimental range of frequency, while the electrode polarization was observed below 100 kc.

Experimental results were compared with theoretical values for spherical dispersions. It was concluded that the dielectric constants of O/W emulsions were expressed best by *Bruggeman*'s equation over the whole range of concentration.

Zusammenfassung

Die DK von Öl/Wasser-Emulsionen wurden über einen weiten Konzentrationsbereich und für Frequenzen zwischen 20 Hz und 3 MHz gemessen. Es war keine dielektrische Dispersion verursacht durch Oberflächenpolarisation innerhalb des experimentellen Frequenzbereiches zu beobachten. Dagegen wurde unterhalb 100 kHz Elektrodenpolarisation bemerkbar.

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den theoretischen Darstellungen der Misch-DK für Dispersionen mit kugligen Teilchen verglichen. Der Verlauf der DK der Öl/Wasser-Emulsion wird am besten und über den ganzen Konzentrationsbereich durch die Gleichung von *Bruggeman* dargestellt.

References

1) *Heyman, E.*, Kolloid-Z. **66**, 229, 358 (1934); *Kruyt, H. R.*, Colloid Science Vol. I (Amsterdam 1952); *Sumner, C. G.*, in: *Clayton's* The Theory of Emulsions and their Technical Treatment (London 1954); *Becher, P.*, Emulsions (New York 1957); *Voet, A.*, Ink and Paper in the Printing Process (New York 1952).

2) *Reynolds, J. A.* and *J. M. Hough*, Proc. Phys. Soc. **70 B**, 769 (1957).

3) *Cole, R. H.* and *R. M. Gross, Jr.*, Rev. Sci. Instr. **20**, 252 (1949).

4) *Ferry, J. D.* and *J. L. Oncley*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 272 (1941); *Johnson, J. F.* and *R. H. Cole*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4536 (1951); *Dannhauser, W.* and *R. H. Cole*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6105 (1952); *Fricke, H.*, Phil. Mag. **14**, 310 (1933); *Koizumi, N.* and *T. Hanai*, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., **33**, 14 (1955).

5) *Sillars, R. W.*, J. Inst. Elec. Engrs. (London) **80**, 378 (1937); *Kharadly, M. M. Z.* and *W. Jackson*, Proc. Inst. Elec. Engrs. (London) **100**, (III), 199 (1953); *Dryden, J. S.* and *R. J. Meakins*, Proc. Phys. Soc. **70 B**, 427 (1957).

6) *Voet, A.*, J. Phys. & Colloid Chem. **51**, 1037 (1947).

7) *Lord Rayleigh*, Phil. Mag. **34**, 481 (1892).

8) *Wiener, O.*, Abh. Math. Phys. Kgl. Sächs. Ges. Wiss. **32**, 509 (1912).

9) *Wagner, K. W.*, Arch. Elektrotech. **2**, 371 (1914).

10) *Bruggeman, D. A.*, Ann. Physik **24**, 636 (1935).

11) *Böttcher, C. J. F.*, Theory of Electric Polarization, p. 419 (New York 1952).

12) *Kubo, M.* and *S. Nakamura*, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 318 (1953).

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Über das elastische Verhalten von Polytetrafluoräthylen

Von G. W. Becker (Braunschweig)

Mit 13 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 9. Juli 1959)

1. Einführung

Das elastische Verhalten des partiell-kristallinen Polytetrafluoräthylens (im folgenden kurz mit PTFÄ bezeichnet) ist in jüngster Zeit mehrfach untersucht worden [(1) bis (7)]. Hervorzuheben sind insbesondere die Arbeiten von *Mc Crum* (6) und *Illers* und *Jenckel* (7), in denen über Messungen der Temperaturabhängigkeit des dynamischen Schubmoduls und des zugehörigen Verlustfaktors bei Frequenzen um 1 Hz an Proben mit verschiedenem Kristallisationsgrad berichtet wird. Von *Illers* und *Jenckel* wurde außerdem der dynamische Elastizitätsmodul im Frequenzbereich von etwa 10 bis 1000 Hz untersucht.

Die genannten Arbeiten zeigen in übersichtlicher Weise, wie die verschiedenen, für PTFÄ charakteristischen Relaxationsvorgänge vom Kristallisationsgrad abhängen. Dabei konnten für die molekulare Deutung der verschiedenen Prozesse u. a. Messungen der Temperaturabhängigkeit des Volumenausdehnungskoeffizienten [(8) bis (10)], der spezifischen Wärme (11, 12) und des Kernresonanzverhaltens (13, 14) sowie Röntgenstrukturuntersuchungen [(15) bis (17)] herangezogen werden (vgl. hierzu die Ausführungen in Abschnitt 4).

Bei den bisherigen Untersuchungen des elastischen Verhaltens von PTFÄ wurde jedoch vorwiegend die Abhängigkeit von der Temperatur bei einer einzelnen Frequenz oder in einem verhältnismäßig schmalen Frequenzbereich gemessen. Da sich die Zeitkonstanten der Relaxationsprozesse mit der Temperatur im allgemeinen stark ändern, gelingt es hierbei mit relativ geringem experimentellen Aufwand, einen Überblick über das Stoffverhalten in einem großen Bereich der Relaxationszeiten zu gewinnen. Mit der Temperatur wird jedoch ebenfalls der thermodynamische Zustand des untersuchten Stoffes geändert; deshalb kann die Temperaturvariation die der Meßzeit oder -frequenz nicht voll ersetzen.

An PTFÄ sind systematische Messungen des mechanischen Relaxationsverhaltens in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer in einem größeren Zeit- bzw. Frequenzbereich bisher kaum vorgenommen worden. Abgesehen von den bereits erwähnten Untersuchungen von *Illers* und *Jenckel* sind in diesem Zusammenhang noch die Messungen der Zeitabhängigkeit des aus dem Spannungsrelaxationsverhalten bestimmten „statischen" Elastizitätsmoduls von *Nagamatsu* u. a. (5) zu nennen.

Der Zweck der im folgenden beschriebenen Untersuchung war es daher, das elastische Verhalten von PTFÄ in einem größeren Bereich der Beanspruchungszeit bzw. -frequenz zu erfassen und hierdurch die in der Literatur vorliegenden Meßergebnisse zu ergänzen. Es sei bereits an dieser Stelle vermerkt, daß sich die Ergebnisse in Bereichen, in denen ein Vergleich möglich ist, weitgehend mit den von *Illers* und *Jenckel* und von *Nagamatsu* u. a. angegebenen Meßwerten decken (vgl. die Abschnitte 3 und 4).

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen des zeit- und des frequenzabhängigen Elastizitätsmoduls berichtet. Hierfür wurden zwei verhältnismäßig einfache Meßmethoden benutzt: der zeitabhängige („statische") Modul wurde mit dem Spannungsrelaxometer gemessen, der frequenzabhängige („dynamische") Modul mit dem Biegeresonanzverfahren (vgl. Abschnitt 2). In der phänomenologischen Beschreibungsweise der viskoelastischen Materialkennwerte durch Relaxationszeiten-Verteilungsfunktionen werden beide Moduln durch die gleiche Verteilungsfunktion beherrscht. Diese Funktion, die mit ausreichender Näherung aus den Meßwerten bestimmt werden konnte, ermöglicht im vorliegenden Fall einen Überblick über das mechanische Verhalten von PTFÄ in einem Relaxationszeitenbereich von etwa 8 Zehnerpotenzen bei konstanter Temperatur[1]). Durch zusätzliche Variation der Temperatur im Bereich von 10 bis 225 °C (Spannungsrelaxo-

[1]) In gleicher Weise wurde das elastische Verhalten von Polyäthylen und Polypropylen von *Oberst* und *Bohn* (18) untersucht.

meter) bzw. — 90 bis 200 °C (Biegeresonanzverfahren) können gleichzeitig die temperaturbedingten Änderungen des Relaxationszeitenspektrums verfolgt werden.

Die Untersuchungen wurden wegen der verhältnismäßig umfangreichen Meß- und Auswertearbeit auf PTFÄ-Proben mit einem bestimmten, mittleren Kristallisationsgrad (46%) beschränkt. Die an diesem Material gewonnenen Ergebnisse können jedoch in gewissem Maße auf Materialien mit hiervon abweichendem Kristallisationsgrad übertragen werden, wenn man die in den eingangs genannten Arbeiten (6, 7) ermittelte Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften vom Kristallisationsgrad hinzuzieht.

2. Experimentelles

2.1 Meßverfahren

Im Prinzip gleiche Verfahren wie die im folgenden beschriebenen sind in der Literatur seit längerem bekannt.

Beim Dehnspannungsrelaxometer (18, 19) wird die vertikal angeordnete, an beiden Enden in Halterungen geklemmte, stabförmige Probe unter Zwischenschaltung eines Federelementes zur Zeit $t = 0$ einer Deformation ε_0 unterworfen, die anschließend konstant gehalten wird. Mit Hilfe des Federelementes wird die in der Probe herrschende Dehnspannung $\sigma(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Als Federelement dient ein im Vergleich zur Probe dehnsteifer Stahlring, dessen Deformation als Maß für die wirksame Zugkraft mit einem eingebauten induktiven System gemessen wird. Der zeitliche Verlauf der mit der Induktivitätsänderung verknüpften elektrischen Diagonalspannung einer *Wheatstone*schen Brücke wird mit einem Pegelschreiber aufgezeichnet. Die Gesamtanordnung wird vor der Messung mit Hilfe von Gewichten kalibriert.

Die Dauer der Deformationseinstellung beträgt etwa 0,05 s. Die Dehnspannung erreicht nach dieser Zeit ein Maximum und fällt dann monoton ab. Da der anfängliche Abfall durch die endliche Einstelldauer verfälscht sein kann, ist eine sichere Spannungsmessung erst bei entsprechend größeren Zeiten (etwa $t \geq 0{,}5$ s) möglich.

Mit den Meßgrößen $\sigma(t)$ und ε_0 folgt für genügend kleine Deformationen der zeitabhängige Elastizitätsmodul oder Relaxationsmodul $E_r(t)$ aus dem *Hooke*schen Gesetz: $E_r(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$.

Bei der Biegeresonanzmethode [vgl. die ausführliche Beschreibung in (20)] wird das Biegeschwingungsverhalten der vertikal angeordneten, am oberen Ende festgeklemmten, stabförmigen Probe untersucht. Aus den Resonanzfrequenzen erzwungener Schwingungen und den Halbwertsbreiten der zugehörigen Resonanzkurven sowie aus den Stababmessungen und der Dichte des Stabmaterials ergeben sich die von der Frequenz f abhängigen Kennwerte E', d und $E'' = E' \cdot d$. Es sind E' der Realteil, E'' der Imaginärteil (Verlustmodul) und d der Verlustfaktor des dynamischen (komplexen) Elastizitätsmoduls $E^* = E' + i\,E'' = E'(1 + id)$.

Die Meßfehler liegen bei den beschriebenen Verfahren im Falle der Moduln E_r bzw. E' innerhalb $\pm$ 5% und im Falle des Verlustfaktors d innerhalb $\pm$ 10% der Meßwerte [vgl. auch (18, 19)]. Zur Messung bei verschiedenen Temperaturen befinden sich die Proben bei beiden Apparaturen in Thermostaten mit Luftumwälzung. Die im folgenden Abschnitt 3 angegebenen Temperaturwerte sind über eine größere Zahl von Einzelwerten gemittelt; die Abweichung der Einzelwerte von den Mittelwerten beträgt maximal $\pm$ 0,5 °C.

2.2 Meßproben

Bei dem untersuchten Polytetrafluoräthylen (PTFÄ) handelt es sich um Hostaflon TF[2]). Für beide Apparaturen standen die gleichen stabförmigen Proben mit einer Dicke von etwa 3,5 mm, einer Breite von etwa 8 mm und mit Längen bis zu 200 mm zur Verfügung.

Die aus Platten geschnittenen Proben wurden auf Grund einiger Vorversuche einer thermischen Vorbehandlung unterworfen, bei der sie in einer Preßvorrichtung etwa eine Stunde bei ca. 340 °C gelagert und danach langsam (über ca. 12 Stunden) auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden. Anschließend wurden sie ohne Pressung bei ca. 125 °C wieder eine Stunde gelagert und langsam abgekühlt. Diese Vorbehandlung wurde auch auf bereits mit dem Spannungsrelaxometer beanspruchte Proben angewendet. Wie mehrfach kontrolliert wurde, ergaben sich hierdurch innerhalb der Fehlergrenzen stets reproduzierbare Werte.

Bei den so konditionierten Meßproben betrug die Materialdichte bei Raumtemperatur 2,14 $\pm$ 0,02 g/cm³, röntgenographische Messungen ergaben einen Kristallisationsgrad von 46 $\pm$ 2% mit Kristallitabmessungen von 400 Å und mehr[3]).

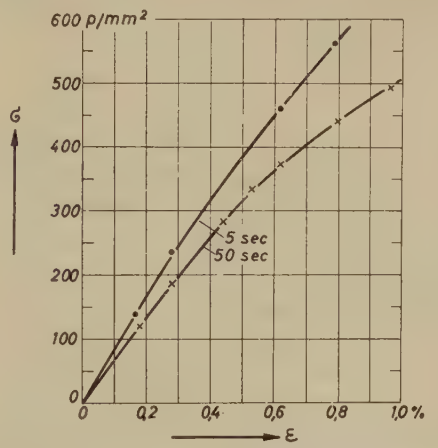


Abb. 1. Dehnspannung σ als Funktion der Deformation ε für zwei Beanspruchungszeiten; Meßtemperatur 22 °C

3. Meßergebnisse

Es wurde zunächst das Spannungsrelaxationsverhalten von PTFÄ zur Ermittlung des linearen (*Hooke*schen) Deformationsbereiches in Abhängigkeit von der Deformation untersucht. In Abb. 1 sind die Kurven der Dehnspannung σ als Funktion der Deformation ε für zwei Beanspruchungszeiten bei 22 °C dar-

[2]) Eingetragenes Warenzeichen der Farbwerke Hoechst AG.

[3]) Die röntgenographischen Messungen des Kristallisationsgrades und der Kristallitgröße wurden freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst AG nachträglich vorgenommen.

gestellt. Beide Kurven zeigen, daß zwischen σ und ε annähernde Proportionalität bis zu Deformationen von etwa 0,3% besteht. Unter der Annahme, daß der lineare Bereich bei anderen Meßzeiten und -temperaturen etwa gleich groß ist, wurden für die übrigen Spannungsrelaxationsmessungen Deformationen bis zu maximal 0,3% verwendet.

In Abb. 2 sind die für PTFÄ gemessenen mittleren Zeit- und Frequenzkurven des Relaxationsmoduls $E_r(t)$ bzw. des Realteils $E'(f)$ und des Verlustfaktors $d(f)$ des dynamischen

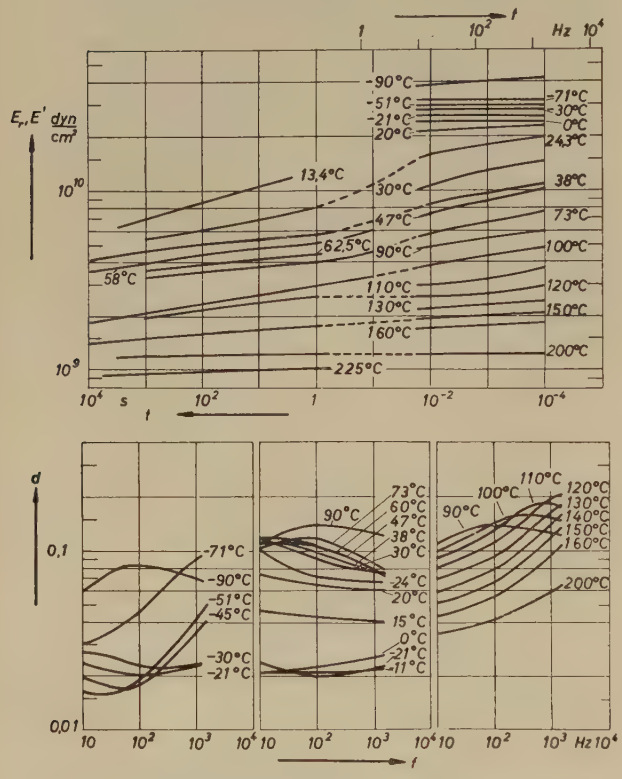


Abb. 2. Gemessene (mittlere) Zeit- und Frequenzkurven des Relaxationsmoduls $E_r(t)$ bzw. des Realteils $E'(f)$ und des Verlustfaktors $d(f)$ des dynamischen Elastizitätsmoduls von Polytetrafluoräthylen bei verschiedenen Temperaturen

Elastizitätsmoduls in Form von Kurvenscharen mit der Meßtemperatur als Parameter zusammengestellt. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurde hierbei auf die Wiedergabe der einzelnen Meßpunkte, die bei jeder Temperatur an verschiedenen Proben gewonnen wurden, verzichtet. Die Abweichungen der Einzelwerte von den dargestellten mittleren Kurven lagen im allgemeinen innerhalb der im Abschnitt 2.1 angegebenen Meßfehlergrenzen.

Bei der Darstellung von $E_r(t)$ und $E'(f)$ in einem gemeinsamen Diagramm wurden die Variablen t und f für die Teilung der Abszissenachse durch die Gleichsetzung $t = 1/\omega = 1/2\,\pi\,f$ (ω: Kreisfrequenz) einander zugeordnet[4]); der Anschluß der beiden Kurvenscharen ist durch gestrichelte Kurven angedeutet.

Zur übersichtlichen Darstellung sind die Verlustfaktorkurven in drei Kurvenscharen, getrennt nach Temperaturbereichen (— 90 bis — 21 °C, — 21 bis 90 °C, 90 bis 200 °C), zusammengestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Meßgrößen E_r bzw. E' und d zeigt Abb. 3; die eingetragenen Punkte wurden durch Zeit- bzw. Frequenzschnitte in Abb. 2 gewonnen.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1 Relaxationszeiten-Verteilungsfunktion

Die Kurvenscharen in Abb. 2 und 3 zeigen, daß beim PTFÄ eine Reihe verschiedener Relaxationsvorgänge vorliegen. Sie äußern sich in Dispersionsstufen der Modulkurven und in zugehörigen Maxima der Verlustfaktorkurven. Aus der Temperaturkurve von d für 100 Hz (vgl. Abb. 3) ergeben sich z. B. Maximalwerte bei — 87, — 30, + 30 und + 97 °C, die, wenn auch weniger deutlich, ebenfalls aus den Frequenzkurven (vgl. Abb. 2) zu ersehen sind. Bis auf den bei — 30 °C auftretenden Relaxationsprozeß, der sich auch in einer schwachen Modulstufe andeutet (vgl. Abb. 3), werden die beobachteten Dispersionsgebiete im wesentlichen durch die bereits vorliegenden Messungen anderer Autoren bestätigt (vgl. die Abschnitte 4.2 bis 4.4).

Für die weitere Diskussion des elastischen Verhaltens von PTFÄ soll zusätzlich das Verhalten der Relaxationszeiten-Verteilungsfunktion betrachtet werden.

In der phänomenologischen Beschreibungsweise der Relaxationserscheinungen sind die gemessenen Moduln, der Relaxationsmodul $E_r(t)$ und der dynamische (komplexe) Modul $E^*(\omega)$, durch ein kontinuierliches Spektrum einzelner Relaxationsmechanismen gegeben. Die entsprechenden Beziehungen lauten [vgl. z. B. (21)]:

$$E_r(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H\,(\ln\tau)\cdot e^{-1/\tau}\,d\,(\ln\tau)$$

bzw.

$$E^*(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H\,(\ln\tau)\cdot\frac{i\,\omega\,\tau}{1+i\,\omega\,\tau}\,d\,(\ln\tau)\,.$$

Darin bedeutet H die von $\ln\tau$ abhängige, für beide Moduln gleiche, Verteilungsfunktion der durch ihre Relaxationszeiten τ charakterisierten Einzelmechanismen. Mit Hilfe dieser Beziehungen kann die Verteilungs-

[4]) Diese Zuordnung gilt streng genommen nur für die zugehörige Verteilungsfunktion (vgl. Abschn. 4); ein glatter Anschluß der Meßkurven von $E_r(t)$ und $E'(f)$ darf daher nicht erwartet werden.

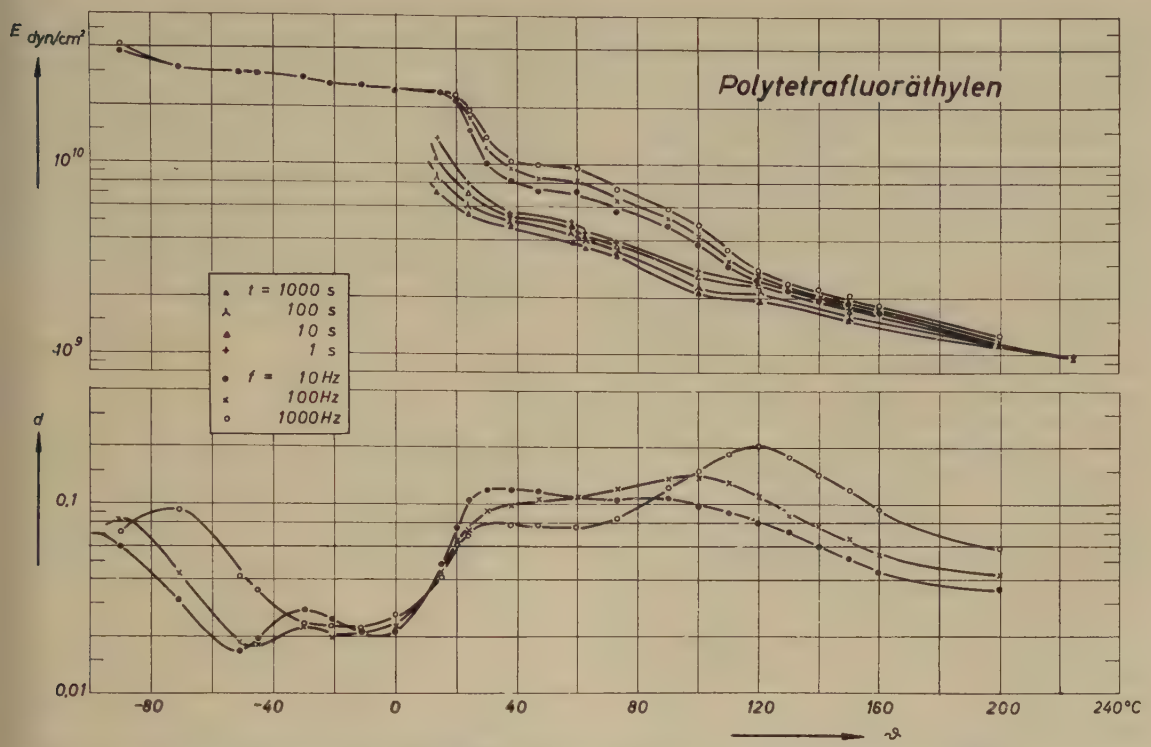


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Meßgrößen E_r bzw. E' und d von Polytetrafluoräthylen bei verschiedenen Meßzeiten bzw. -frequenzen. Eingetragene Punkte gewonnen aus den Kurven der Abb. 2

funktion $H(\ln \tau)$ aus den Meßwerten $E_r(t)$ bzw. $E'(\omega)$ oder $E''(\omega)$ in begrenzten Bereichen der Variablen t bzw. ω näherungsweise berechnet werden. Im vorliegenden Fall genügt die Anwendung der einfachsten Näherungsbeziehungen (21):

$$H(\ln \tau)_{\tau = t} = - E_r \cdot \frac{d(\log E_r)}{d(\log t)} ,$$

$$H(\ln \tau)_{\tau = 1/\omega} = - E' \cdot \frac{d(\log E')}{d(\log \omega)} ,$$

$$H(\ln \tau)_{\tau = 1/\omega} = \frac{2}{\pi} \cdot E''(\omega) .$$

Die an Hand dieser Näherungsbeziehungen aus den Meßkurven der Abb. 2 berechneten Kurven der Verteilungsfunktion $H(\ln \tau)$ sind in Form von Kurvenscharen mit der Temperatur als Parameter in Abb. 4 dargestellt; der besseren Übersichtlichkeit wegen wurden die Kurven für die Temperaturbereiche — 90 bis 24,3 °C und 24,3 bis 225 °C getrennt aufgetragen.

Durch mehrfache Kontrollen wurde sichergestellt, daß die Anwendung höherer Näherungen keine merkliche Änderung der auf Grund der einfachen Näherungsbeziehungen berechneten Kurven von $H(\ln \tau)$ ergibt. Bei der Berechnung von $H(\ln \tau)$ aus den dynamischen Kennwerten wurden mehrfach beide Möglichkeiten [aus $E'(\omega)$ und aus $E''(\omega)$] benutzt; diese Werte stimmten stets gut überein. Außerhalb der eigentlichen Dispersionsgebiete konnte jedoch wegen der geringen Steigung der $E'(\omega)$-Kurven nur der Verlustmodul $E''(\omega)$ zur Bestimmung von H herangezogen werden.

Im mittleren Bereich der Relaxationszeiten τ, für den keine Modulwerte vorliegen, ist der Verlauf der H-Kurven in Abb. 4 gestrichelt angedeutet. Wie Abb. 4 zeigt, ist der Anschluß der aus den Werten $E_r(t)$ bzw. $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ berechneten Kurven $H(\ln \tau)$ ohne Willkür möglich.

In Abb. 5 sind Temperaturkurven der Verteilungsfunktion H für verschiedene Werte τ dargestellt; die eingetragenen Punkte wurden durch Zeitabschnitte in Abb. 4 gewonnen.

Die bereits bei den Meßkurven beobachteten Dispersions- bzw. Absorptionsgebiete äußern sich in den Zeit- und Temperaturkurven der Verteilungsfunktion H in mehr oder weniger ausgeprägten Maxima. Oberhalb 10° C ermöglichen die Kurven von H zusätzliche Aussagen über das Zeit-Temperatur-Verhalten der verschiedenen Relaxationsvorgänge in einem größeren Zeitbereich. Wie die Kurven der Verteilungsfunktion H zeigen, ist das elastische Verhalten von PTFÄ im gesamten Meßbereich ziemlich verwickelt. Im folgenden soll daher dieses Verhalten nach verschiedenen Temperaturbereichen getrennt diskutiert werden.

4.2 Relaxationsverhalten bei tiefen Temperaturen

Im Temperaturbereich unterhalb + 10 °C wurden nur dynamische Messungen vorgenommen; der Zeitbereich, in dem die Verteilungsfunktion H bestimmt werden konnte, ist daher verhältnismäßig klein. Man gewinnt einen Überblick über das Verhalten in einem größeren Zeitbereich, wenn man die für verschiedene Temperaturen ermittelten Zeitkurven von H (vgl. Abb. 4) durch entsprechende Verschiebungen parallel zur Zeitachse auf eine gemeinsame Kurve transformiert [sog. „Reduktionsverfahren"; vgl. (21)]. Die so für die Reduktionstemperatur — 90 °C gewonnene (mittlere) Zeitkurve von H ist in Abb. 6 dargestellt. Wie Abb. 6 zeigt, weichen die Einzelkurven teilweise erheblich von der eingetragenen (mittleren) Kurve ab; diese Kurve darf daher nur als sehr grobe Näherung des tatsächlichen Verhaltens im Bereich tiefer Temperaturen aufgefaßt werden. Als sicher ist jedoch das Vorliegen zweier Relaxationsprozesse anzusehen: sie äußern sich nicht nur in Maxima der spektralen Verteilung (Abb. 4 bis 6), sondern auch in Dispersionsgebieten der Meßgrößen (Abb. 2 und 3).

Der bei tieferen Temperaturen (kürzeren Zeiten) auftretende Prozeß liegt am Rande des Meßbereiches und würde erst bei noch tieferen Temperaturen voll erfaßt werden. In den Modulkurven deutet sich eine Dispersion bei — 90 °C an; bei der gleichen Temperatur liegt das d-Maximum unmittelbar im Meßbereich, während bei höheren Temperaturen nur die langzeitige Flanke gemessen wird (vgl. Abb. 2).

Nach den Messungen von *McCrum* (6) und *Illers* und *Jenckel* (7) nimmt die Höhe dieses Maximums mit wachsendem Kristallisationsgrad α des Probenmaterials ab. In Abb. 7 sind die von diesen Autoren gemessenen Maximalwerte d_{max} in Abhängigkeit von α aufgetragen. Vergleichsweise wurde der sich aus den Kurven der Abb. 3 ergebende Wert ebenfalls eingetragen; dabei nimmt d_{max} nach diesen Kurven mit fallender Frequenz ab (vgl. die Streugrenzen in Abb. 7), so daß dieser Wert gut zu den von *Illers* und *Jenckel* angegebenen Werten paßt. Dagegen weichen die von *McCrum* gemessenen Werte etwas ab[5]). Die Maximumstemperatur von d und die Halbwertsbreite der Temperaturkurve sind nach den genannten Messungen vom Kristallisationsgrad praktisch unabhängig. Die Maximumstemperatur beträgt für Frequenzen um 1 Hz etwa — 97 °C; aus den Kurven der Abb. 3 folgen dementsprechend näherungsweise die Werte — 90 °C (100 Hz) und — 74 °C (1000 Hz). Die Temperaturhalbwertsbreite schwankt zwischen 35 und 45 °C. Als (scheinbare) Aktivierungsenergie des zugehörigen Relaxationsprozesses ergab sich aus der Verschiebung der H-Kurven (Abb. 4) der Wert 15 kcal/Mol, der in befriedigender Übereinstimmung mit den in (7) angegebenen Werten 13 bzw. 18 kcal/Mol steht [vgl. auch (22)].

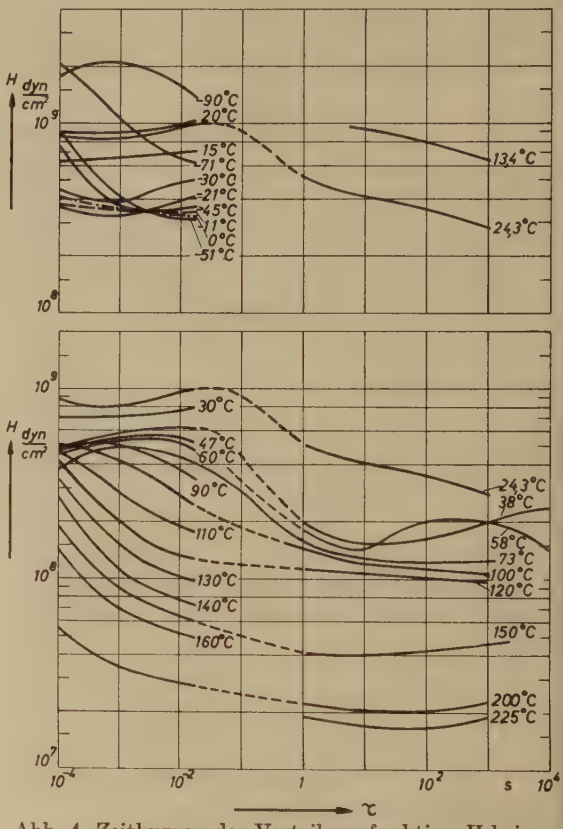


Abb. 4. Zeitkurven der Verteilungsfunktion H bei ververschiedenen Temperaturen

Das in Abb. 6 bei längeren Zeiten τ auftretende, kleine Maximum von H entspricht einem Relaxationsprozeß, der sich in den Zeit- und Temperaturkurven der Meßgrößen als Dispersionsgebiet bei etwa — 30 °C äußert (Abb. 2 und 3); der zugehörige Maximalwert von d beträgt nur etwa $2{,}5 \cdot 10^{-2}$, die relative Moduländerung etwa 15%. Dieses Absorptionsgebiet ist bisher noch nicht beobachtet worden[6]), zumal es wahrscheinlich

[5]) Diese Abweichungen, die sich auch in den zugehörigen Dispersionsstufen des Moduls widerspiegeln, könnten eventuell auf einer etwas unsicheren Bestimmung des Kristallisationsgrades nach der Ultrarotmethode beruhen.

[6]) In der von *McCrum* an einem Material mit *hohem* Kristallisationsgrad (92%) gemessenen d-Kurve deutet sich jedoch ebenfalls im Bereich um — 35 °C ein schwaches Maximum an.

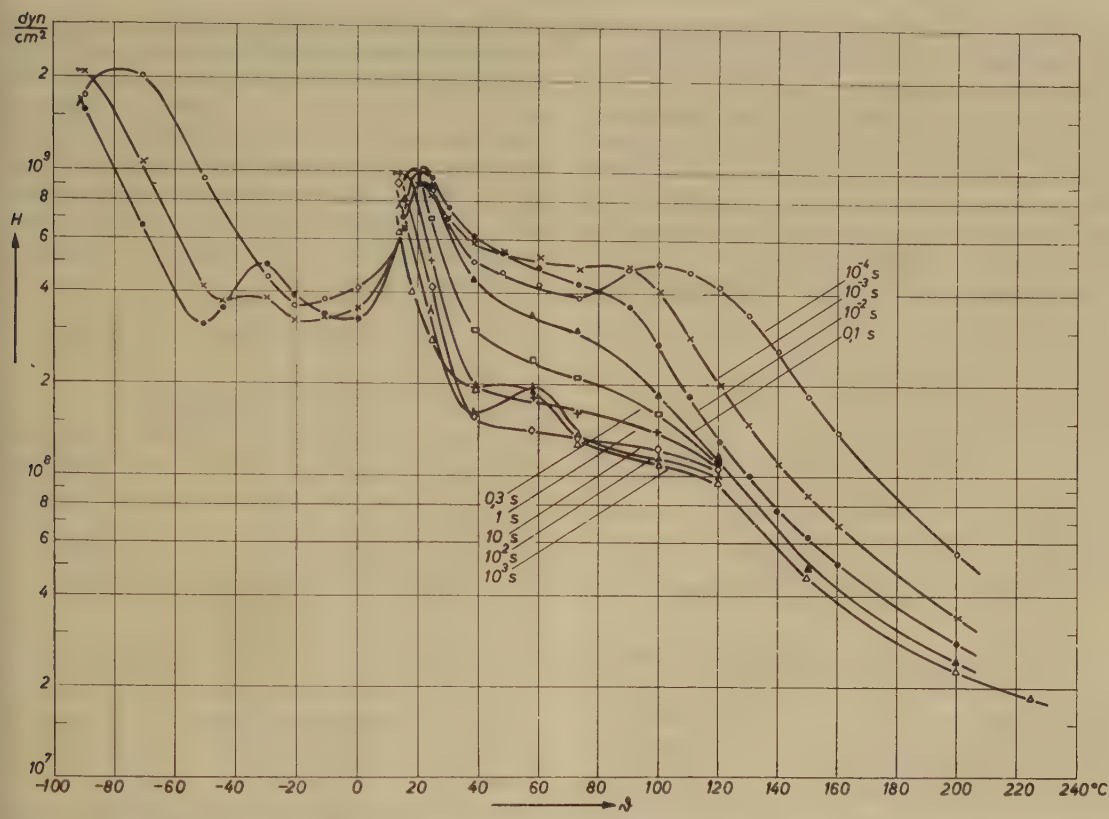


Abb. 5. Temperaturkurven der Verteilungsfunktion H bei verschiedenen Zeiten τ. Eingetragene Punkte gewonnen aus den Kurven der Abb. 4

bei kleineren Kristallisationsgraden durch das bei tieferen Temperaturen gelegene, wesentlich größere Absorptionsgebiet völlig verdeckt wird. Gleichfalls verdeckt wird es bei höheren Frequenzen (vgl. Abb. 3), bei denen sich das größere Maximum nach höheren Temperaturen verlagert hat. Bei dem kleineren Maximum ist dagegen kaum eine Verschiebung festzustellen, was einer sehr großen (scheinbaren) Aktivierungsenergie entspricht ($\gtrsim$ 70 kcal/Mol).

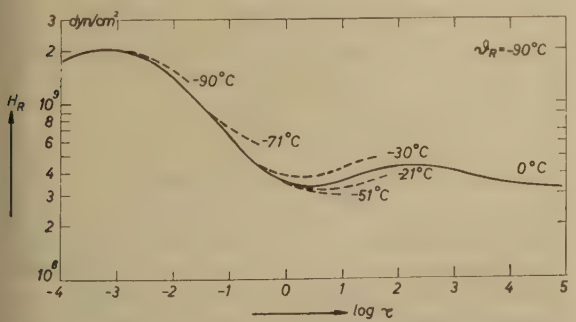


Abb. 6. Für den Bereich tiefer Temperaturen durch Reduktion gewonnene Verteilungsfunktion H_R in Abhängigkeit von τ in Sekunden; Reduktionstemperatur $\vartheta_R = -90$ °C

Zur molekularen Deutung der beobachteten Relaxationsprozesse kann man versuchsweise das Verhalten von PTFÄ mit dem von Polyäthylen (PÄ) vergleichen, da diese beiden Stoffe im strukturellen Aufbau und in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich sind [vgl. hierzu (1)]. Auch beim PÄ beobachtet man im Bereich tiefer Temperaturen zwei Relaxationsprozesse [vgl. die Zusammenstellung in (22)], die sich für niedrige Frequenzen in d-Maxima bei etwa — 120 und — 20 °C äußern (Hochdruck-PÄ). Die Annahme, daß diese beiden Prozesse den beim PTFÄ gefundenen entsprechen, wird durch ihr analoges Verhalten nahe gelegt[7]). Vergleicht man z. B. die Kurven der Temperatur-Frequenz-Verschiebung der verschiedenen Maxima an Hand der aus der Literatur bekannten Daten [(18, 22) für PÄ, (1) bis (7) für PTFÄ], so ist eine zwanglose Einordnung der zugehörigen Relaxationsprozesse in die

[7]) Ein Zusammenhang des beim PÄ für — 20 °C beobachteten Relaxationsgebietes mit dem beim PTFÄ im Bereich der Raumtemperatur auftretenden ist auszuschließen, da dieses Gebiet beim PTFÄ auf kristallinen Umwandlungen beruht (vgl. Abschnitt 4.3), die beim PÄ nicht beobachtet wurden.

von *Thurn* und *Würstlin* (23) auf Grund der Temperatur-Frequenz-Verschiebung dielektrischer Verlustmaxima vorgeschlagene Gruppeneinteilung möglich: danach verhalten sich die beiden bei tieferen Temperaturen beobachteten Maxima (γ-Prozesse) mit Aktivierungsenergien von 12 ... 15 kcal/Mol (PÄ) bzw. 13 ... 18 kcal/Mol (PTFÄ) wie die Nebenmaxima amorpher Stoffe, die auf Umklappbewegungen kleinerer Molekülgruppen

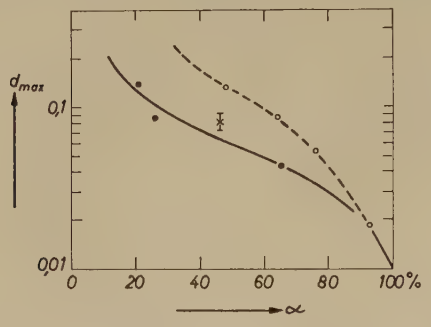


Abb. 7. Abhängigkeit des Verlustfaktor-Maximalwertes d_{max} vom Kristallisationsgrad α bei der Tieftemperatur-Relaxation in Polytetrafluoräthylen. Punktbezeichnung:
○ *McCrum* (6)
● *Illers* u. *Jenckel* (7) } Torsionsschwingungen 1 Hz
× vorliegende Arbeit, Biegeschwingungen 10 ... 10^3 Hz

oder einzelner Atome beruhen; die bei höheren Temperaturen beobachteten Maxima (β-Prozesse) mit Aktivierungsenergien von 50 ... 60 kcal/Mol (PÄ) bzw. $\gtrsim$ 70 kcal/Mol (PTFÄ) verhalten sich dagegen wie die Hauptmaxima von Polymeren, bei denen die Bewegung der Kettenmoleküle infolge geringer zwischenmolekularer Kräfte oder geringen Polymerisationsgrades nicht allzu stark behindert ist. Weiterhin beobachtet man bei Kernresonanzmessungen im Bereich tieferer Temperaturen für beide Stoffe keine merkliche Veränderung der Linienbreite, während bei etwa — 25 °C (PÄ) bzw. bei etwa — 35 °C (PTFÄ) eine deutliche Verringerung einsetzt [vgl. die Zusammenstellung in (24)], die mit den β-Prozessen in den beiden Stoffen zusammenhängen könnte. Schließlich wird das Verhalten von PÄ dem von PTFÄ ähnlicher, wenn man zu wenig verzweigtem PÄ bzw. zum Niederdruck-PÄ übergeht (22): das d-Maximum des γ-Prozesses wird schärfer ($d_{max} \approx 0{,}08$; Temperaturhalbwertsbreite $\approx$ 40 °C) und verschiebt sich nach höheren Temperaturen (etwa — 100 °C bei niedrigen Frequenzen), der β-Prozeß verschwindet dagegen ($d_{max} \lesssim 0{,}025$).

Überträgt man daher die bisher für das Relaxationsverhalten von PÄ im Bereich tiefer Temperaturen gegebenen Deutungen [vgl. z. B. (22, 25, 26)] auf das Verhalten von PTFÄ, so folgt, daß der γ-Prozeß mit der Bewegung von CF_2-Gruppen in den amorphen Bezirken zusammenhängt [vgl. auch (1, 7)], während der β-Prozeß, der im praktisch unverzweigten PTFÄ nur schwach auftritt, mit der Bewegung amorpher Kettenteile einschließlich vereinzelter Verzweigungspunkte in Verbindung zu bringen ist.

4.3 Relaxationsverhalten im Bereich der Raumtemperatur

Dieses Gebiet ist wohl bisher am eingehendsten untersucht worden. Insbesondere von *Illers* und *Jenckel* (7) wurde das elastische Verhalten im Zusammenhang mit röntgenographischen Messungen ausführlich diskutiert. Nach Röntgenbeugungsmessungen (17) zeigt das kristalline PTFÄ, dessen Struktur durch eine schraubenförmige Anordnung der Fluoratome um die Hauptkette mit einer Identitätsperiode von 13 C-Atomen gegeben ist (15), im Bereich der Raumtemperatur verschiedene Modifikationsänderungen: die unterhalb 20 °C vorliegende monokline Modifikation geht bei dieser Temperatur in eine hexagonale und bei etwa 30 °C infolge einer Rotationsumwandlung in eine pseudohexagonale Modifikation über. Dieser Befund wird auch durch Messungen der Volumenausdehnung [(8) bis (10)] sowie der spezifischen

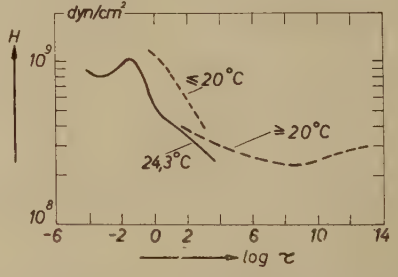


Abb. 8. Vergleich von Zeitkurven der Verteilungsfunktion H im Bereich der Raumtemperatur; ausgezogene Kurve entnommen Abb. 4 der vorliegenden Arbeit, gestrichelte Kurven ermittelt von *Nagamatsu* u. a. (5)

Wärme (11, 12) gestützt. In allen Fällen wurden dabei deutliche Hystereseeffekte bemerkt, die bei nicht genügend langsamen Temperaturänderungen zu unterschiedlichen Meßwerten beim Aufheizen und Abkühlen führen. Gleichgewichtszustände werden in diesem Bereich erst nach etwa 2 Stunden erreicht (8).

Die Modifikationsumwandlungen äußern sich im Fall der mechanischen Eigenschaften

in einer mehr oder weniger starken Änderung des Moduls mit der Frequenz und der Temperatur bei gleichzeitig maximalen Verlusten (vgl. Abb. 2 und 3). Einen Überblick über das Relaxationsverhalten ermöglichen die Kurven der Verteilungsfunktion H in einem großen Bereich der Relaxationszeiten τ (vgl. Abb. 4 und 5); bei Temperaturen um 20 °C nimmt H für kleine Zeiten τ hohe Werte an,

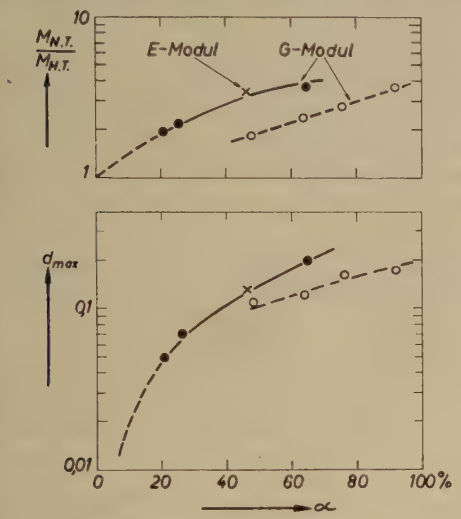


Abb. 9. Abhängigkeit der Modulstufe $M_{\text{niedrige Temperatur}}/M_{\text{hohe Temperatur}}$ und des Verlustfaktor-Maximalwertes d_{max} vom Kristallisationsgrad α bei der Raumtemperatur-Relaxation in Polytetrafluoräthylen; Frequenz: 1 Hz. Punktbezeichnung:
○ *McCrum* (6)
● *Illers* und *Jenckel* (7)
× vorliegende Arbeit

durchläuft mit wachsendem τ ein Maximum und fällt dann nach großen Werten von τ schnell ab. Vergleichsweise ist in Abb. 8 die aus Abb. 4 entnommene H-Kurve für 24,3° C zusammen mit einer von *Nagamatsu* u. a. (5) für 20 °C angegebenen Kurve dargestellt; letztere besteht aus zwei Kurvenästen, die durch Anwendung des Reduktionsverfahrens auf Kurven des Relaxationsmoduls E_r oberhalb bzw. unterhalb 20 °C ermittelt wurden. Sieht man von der durch die unterschiedliche Temperatur bedingten Zeitverschiebung sowie von den durch die Reduktion möglichen Verzerrungen der aus (5) entnommenen Kurvenäste ab, so stimmen die beiden Kurven im grundsätzlichen Verlauf überein (auch das sich bei sehr langen Zeiten andeutende weitere Maximum wird durch die Kurven für 38 und 58 °C in Abb. 4 bestätigt). Die Messungen der vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, daß sich ein kontinuierlicher Verlauf für $H(\ln \tau)$ ergeben muß.

Die Temperaturlage des Dispersionsgebietes ist bei gleicher Beanspruchungszeit vom Kristallisationsgrad praktisch unabhängig, während die Höhe der E-Modul-Stufe und des zugehörigen Dämpfungsmaximums erwartungsgemäß mit wachsendem Kristallisationsgrad zunehmen (6, 7). In Abb. 9 sind die den Arbeiten von *McCrum* (6) und *Illers* und *Jenckel* (7) entnommenen Werte der Modulstufe M (niedrige Temperatur)/M (hohe Temperatur) und des maximalen Verlustfaktors d_{max} in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad α dargestellt; zusätzlich wurden in Abb. 9 die sich aus den Messungen der vorliegenden

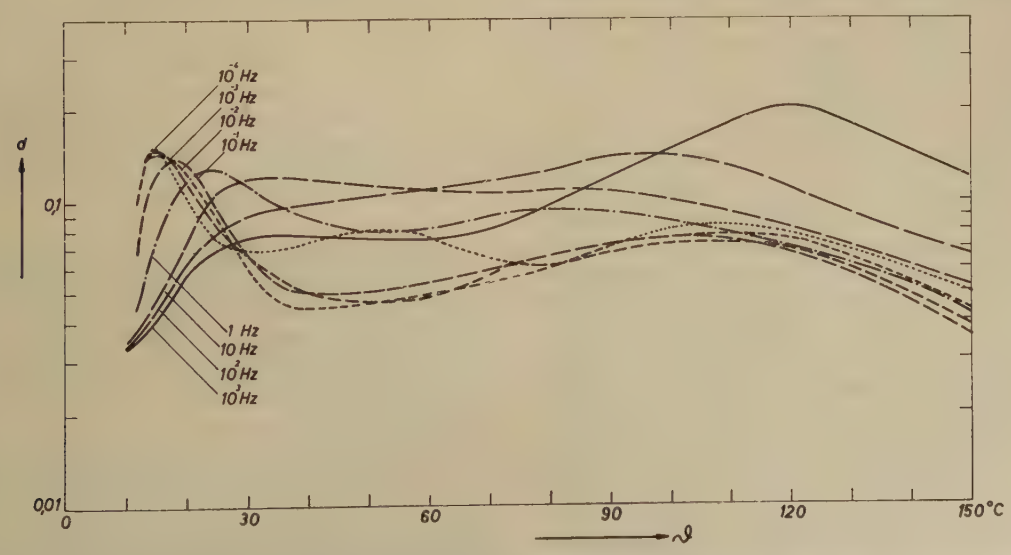


Abb. 10. Temperaturkurven des Verlustfaktors d; für höhere Frequenzen entnommen aus Abb. 3, für niedrige Frequenzen näherungsweise berechnet

Arbeit ergebenden Werte eingetragen (entnommen Abb. 3 bzw. 10 für eine Frequenz von etwa 1 Hz). Die Übereinstimmung dieser Werte mit denen von *Illers* und *Jenckel* ist überraschend gut, wenn man bedenkt, daß verschiedene Moduln, ermittelt an Proben unterschiedlicher Herkunft, verglichen werden[8]); die der Arbeit von *McCrum* entnommenen Werte weichen dagegen merklich ab (vgl. hierzu Anm. 5).

Die genaue Betrachtung der Form und der Lage der Modulstufe und des Dämpfungsmaximums wird durch das bei höheren Temperaturen liegende, verhältnismäßig breite Dispersionsgebiet erschwert (vgl. Abb. 3). Diese beiden Gebiete sind in den Temperaturkurven des Verlustfaktors offenbar um so schwieriger zu trennen, je höher der Kristallisationsgrad ist, da sich mit steigendem Kristallisationsgrad das Raumtemperaturmaximum erhöht und verbreitert und mit dem Hochtemperaturmaximum „zusammenwächst" (6, 7). Zum Vergleich sind in Abb. 10 Temperaturkurven des Verlustfaktors für verschiedene Frequenzen von 10^{-4} bis 10^{3} Hz dargestellt; sie wurden für tiefe Frequenzen aus den Kurven von H (Abb. 4 und 5) und E_r (Abb. 2 und 3) an Hand der in Abschnitt 4.1 angegebenen Beziehungen näherungsweise ermittelt. Die Kurven in Abb. 10 zeigen, daß sich das Raumtemperaturmaximum um so besser isolieren läßt, je länger die Beanspruchungszeit ist: bei Frequenzen unterhalb 10^{-2} Hz ist die Form und Lage des verhältnismäßig schmalen Maximums praktisch unabhängig von der Frequenz (bzw. der Beanspruchungszeit); bei diesen Zeiten werden mit der Temperatur im wesentlichen Gleichgewichtszustände durchlaufen. Mit steigender Frequenz wird das Maximum flacher und verschiebt sich gleichzeitig nach höheren Temperaturen. Wie jedoch bereits aus Abb. 10 folgt, verlagert sich dieses Maximum mit der Verkürzung der Beanspruchungsdauer keineswegs gleichmäßig nach höheren Temperaturen. Noch deutlicher ist dieses Verhalten aus der Verschiebung der Temperaturkurven der Funktion H zu ersehen (vgl. Hochtemperaturflanke in Abb. 5): nach einer geringen Temperaturverschiebung bei großen Relaxationszeiten τ (große scheinbare Aktivierungsenergie) wird die Verschiebung im Bereich $\tau = 1 \ldots 0{,}1$ größer (kleine Aktivierungsenergie), um für kleine Werte τ wieder rasch abzunehmen. Man kann abschätzen, daß sich die Übergänge in der Aktivierungsenergie bei etwa 18 bzw. 23 °C vollziehen. Ein ähnliches Verhalten der Aktivierungsenergie wurde auch von *Nagamatsu* u. a. in diesem Temperaturbereich gefolgert; die entsprechenden Temperaturen werden mit etwa 19 bzw. 25 °C angegeben (5). Von *Illers* und *Jenckel* (7) wird das dynamisch-elastische Verhalten in diesem Temperaturgebiet durch die Annahme verschiedener Relaxationsprozesse in den Bereichen unterschiedlicher Kristallmodifikation beschrieben; als Umwandlungstemperaturen folgen aus dem Verhalten des Verlustfaktors in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Messungen etwa 20 bzw. 30 °C. Die von diesen Autoren mitgeteilten (etwas „idealisierten") Verlustfaktorkurven decken sich qualitativ mit den Kurven der Abb. 10, aus denen sich ebenfalls als Übergangstemperaturen für die Größe der Kurvenverschiebung die Werte 20 bzw. 30 °C abschätzen lassen.

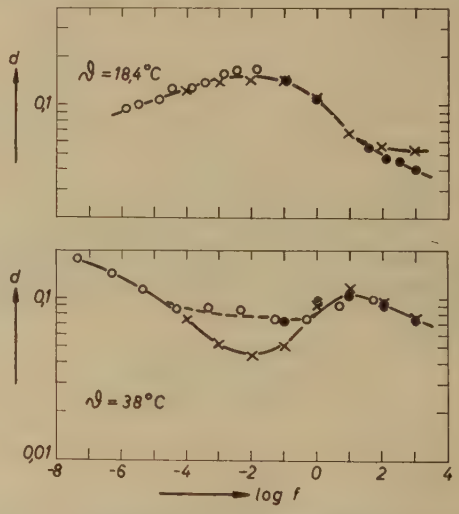


Abb. 11. Verlustfaktor d in Abhängigkeit von f in Hz für die Temperaturen 18,4 und 38 °C. Punktbezeichnung:
○ *McCrum*
● *Illers* u. *Jenckel* } entnommen aus (7)
× vorliegende Arbeit

Der Unterschied zwischen den von *Nagamatsu* u. a. und *Illers* und *Jenckel* angegebenen Temperaturwerten beruht daher vermutlich darauf, daß sich aus dem Temperaturverhalten der Verteilungsfunktion und aus dem des Verlustfaktors verschiedene „Übergangstemperaturen" ergeben.

Einen Vergleich der von *Illers* und *Jenckel* gemessenen und von diesen aus den Werten von *Nagamatsu* u. a. berechneten Verlustfaktorwerte mit denen der vorliegenden Arbeit zeigt Abb. 11 für die Temperaturen 18,4 und 38 °C. Die Übereinstimmung der Ergeb-

[8]) Hieraus folgt, daß sich die Querkontraktionszahl in diesem Bereich praktisch nicht mit der Temperatur ändert.

nisse ist in Anbetracht der Verwendung verschiedenen Probenmaterials mit unterschiedlichem Kristallisationsgrad verhältnismäßig gut.

Insbesondere tritt auch in Abb. 11 (Kurve für 38 °C) das bereits erwähnte tieffrequente Absorptionsgebiet in Erscheinung. Von *Illers* und *Jenckel* wurde angenommen, daß es sich hierbei um das bei kürzeren Zeiten (höheren Frequenzen) in der Nähe von 100 °C auftretende Absorptionsgebiet handelt (vgl. Abschnitt 4.4). Diese Deutung kann auf Grund der Zeitverschiebung des entsprechenden Maximums der Verteilungsfunktion mit der Temperatur durchaus zutreffen (vgl. Abb. 4).

4.4 Relaxationsverhalten bei hohen Temperaturen

Das bei hohen Temperaturen beobachtete Dispersionsgebiet (vgl. Abb. 2, 3 und 10) tritt in den Zeitkurven der Funktion H als Maximum hervor, das für 73 °C bei $\tau \approx 10^{-3}$s liegt und sich mit steigender Temperatur nach kürzeren Zeiten verschiebt (vgl. Abb. 4). Bei dieser Verschiebung bleibt die Form der H-Kurven jedoch keineswegs erhalten: Abb. 12

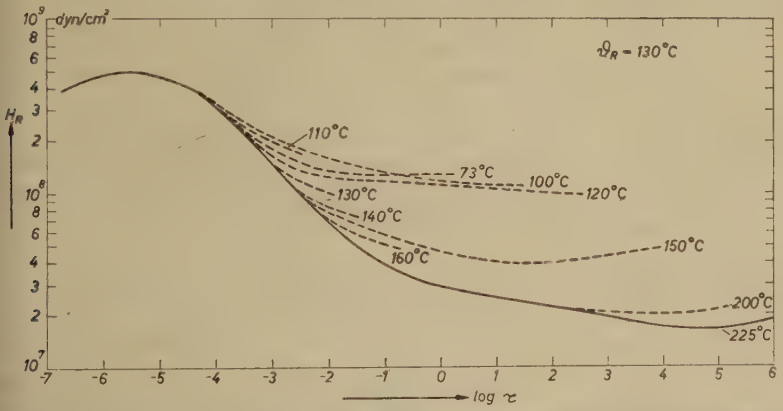


Abb. 12. Für den Bereich hoher Temperaturen durch Reduktion gewonnene Verteilungsfunktion H_R in Abhängigkeit von τ in Sekunden; Reduktionstemperatur $\vartheta_R = 130$ °C

zeigt die versuchsweise ermittelte „Reduktionskurve", von der die Einzelkurven in Richtung längerer Zeiten τ mehr oder weniger stark abweichen. Dabei deutet sich in den Einzelkurven bei höheren Temperaturen und langen Zeiten ein schwacher Anstieg an, der sich in den Temperaturkurven von H und d in einem weiteren Maximum äußert (vgl. Abb. 5 und 10, Kurven für 10^3 s bzw. 10^{-4} Hz). Auch die von *McCrum* mitgeteilten Verlustfaktorkurven zeigen Andeutungen zusätzlicher Maxima [vgl. (6)]. Es wäre möglich, daß es sich hierbei um das bei langen Beanspruchungszeiten beginnende Schmelzen einzelner Kristallite handelt; ob diese Annahme zutrifft, möge jedoch dahingestellt sein[9]).

Die Temperaturlage und die Höhe des dem „Hauptmaximum" von H (vgl. Abb. 12) zuzuordnenden d-Maximums hängen merklich vom Kristallisationsgrad ab. In Abb. 13 sind die den Meßkurven von *McCrum* (6) und *Illers* und *Jenckel* (7) entnommenen Werte der Maximumstemperatur ϑ_{max} und des Maximalwertes d_{max} vergleichsweise mit den Meßwerten der vorliegenden Arbeit zusammengestellt (entnommen Abb. 10 für die Frequenz 1 Hz). Die Werte der vorliegenden Arbeit fügen sich befriedigend in die von *Illers* und *Jenckel* gemessenen ein, während die der Arbeit von *McCrum* entnommenen Werte bei ähnlicher Kurventendenz hiervon erheblich abweichen (vgl. hierzu Anm. 5).

Der Verlauf der Kurven in Abb. 13 zeigt ein nicht so eindeutiges Verhalten wie bei den bei tieferen Temperaturen beobachteten Absorptionsgebieten (vgl. Abb. 7 und 9). Es liegt daher die Annahme nahe, daß es sich hierbei um zwei verschiedene Relaxationsvorgänge handelt, von denen der eine besonders bei niedrigen Kristallisationsgraden hervortritt und sich mit steigendem Kristallisationsgrad unter Abnahme seiner Intensität nach höheren Temperaturen verschiebt, während der andere erst bei höheren Kristallisationsgraden deutlich wird und gerade das umgekehrte Verhalten zeigt. Hierfür spricht auch die starke Unsymmetrie der bei verschiedenen Kristallisationsgraden gemessenen Temperaturkurvenverläufe von d [vgl. (6, 7)].

Die Diskussion des Relaxationsverhaltens von PTFÄ wird in diesem Temperaturbereich durch das vermutliche Vorliegen zweier verschiedener Prozesse sehr erschwert. Wahrscheinlich trifft für den bei kleinen Kristallisationsgraden merklichen Prozeß die von *Illers* und *Jenckel* (7) auf Grund von Röntgenbeugungsmessungen (17) gemachte Annahme zu, daß es sich um die Bewegung größerer Molekülsegmente in den

[9]) Das eigentliche Schmelzen der Kristallite äußert sich in den elastischen Eigenschaften des PTFÄ bei kürzeren Beanspruchungszeiten erst im Bereich um 330 °C (7, 22).

amorphen Bereichen handelt. Der bei höheren Kristallisationsgraden hervortretende Prozeß dürfte dagegen mit Umlagerungen in den kristallinen Bezirken zusammenhängen; diese sollten sich nach dem Verlauf in Abb. 13 um so leichter, d. h. bei um so tieferen Temperaturen, vollziehen können, je höher der Kristallisationsgrad ist. Als (scheinbare) Aktivierungsenergie ergab sich für diesen Prozeß aus der Verschiebung der H-Kurven (Abb. 12) näherungsweise der Wert 30 kcal/Mol.

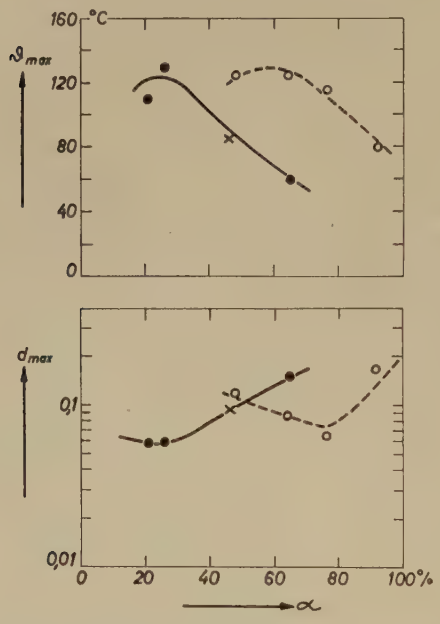


Abb. 13. Abhängigkeit der Temperatur ϑ_{max} des Verlustfaktormaximums und des Maximalwertes d_{max} vom Kristallisationsgrad α bei der Hochtemperatur-Relaxation in Polytetrafluoräthylen; Frequenz 1 Hz. Punktbezeichnung:
○ *McCrum* (6)
● *Illers* und *Jenckel* (7)
× vorliegende Arbeit

Vergleicht man das Verlustfaktorverhalten von PTFÄ in diesem Temperaturbereich mit dem von unverzweigtem PÄ, so zeigt sich, daß auch bei diesem wahrscheinlich zwei Maxima vorliegen, von denen sich das schwächere bei etwa 70 °C im Anstiegsbereich des wesentlich stärkeren bei etwa 100 °C auftretenden Maximums andeutet [vgl. (22, 28, 29) und die Ausführungen in (27)]. Für das stärkere Maximum, das im allgemeinen Umlagerungen in den kristallinen Bereichen zugeordnet wird [vgl. z. B. (26)], wurde die Aktivierungsenergie zu 15 . . . 25 kcal/Mol bestimmt (18). Auch bei hohen Temperaturen besteht demnach eine weitgehende Ähnlichkeit im elastischen Verhalten von PTFÄ und (unverzweigtem) Niederdruck-PÄ[10]).

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit ist den Farbwerken Hoechst AG für die Herstellung der Meßproben und die Genehmigung, die daran gewonnenen Meßergebnisse zu veröffentlichen, zu Dank verpflichtet. Zu danken hat er ferner Herrn Dr. *H. Oberst* (Farbwerke Hoechst AG) für anregende Diskussionen, Herrn Dipl.-Ing. *W. Sommer* für seine Mitarbeit bei der Zusammenstellung der Ergebnisse sowie den Herren *H. Sauer* und *H.-H. Schmidt* für ihre Mitwirkung bei den Messungen und deren Auswertung.

Zusammenfassung

Für die Ermittlung der elastischen Eigenschaften des partiell-kristallinen Polytetrafluoräthylens (PTFÄ) wurden zwei Meßverfahren benutzt. Im Zeitbereich von etwa 0,5 bis 10^4 s wurde der Relaxationsmodul mit einem Dehnspannungsrelaxometer gemessen; im Frequenzbereich von etwa 10 bis 2000 Hz wurden der dynamische Elastizitätsmodul und der zugehörige Verlustfaktor mit der Biegeresonanzmethode bestimmt. Die Meßtemperatur wurde im Bereich — 90 bis 225 °C variiert. Aus den Meßgrößen konnte für die verschiedenen Temperaturen die gemeinsame Relaxationszeiten-Verteilungsfunktion an Hand bekannter Näherungsbeziehungen in einem Relaxationszeitenbereich von maximal 8 Zehnerpotenzen berechnet werden.

Die Zeit- und Temperaturkurven der Meßgrößen zeigen eine Reihe von Dispersionsgebieten, die sich in den entsprechenden Kurven der Verteilungsfunktion in Maxima äußern. Die zugehörigen Absorptionsgebiete beobachtet man für eine Frequenz von 100 Hz bei Temperaturen von etwa — 87, — 30, + 30 und + 97 °C. Das Relaxationsverhalten bei den verschiedenen Temperaturen wird im Zusammenhang mit den Messungen anderer Autoren ausführlich diskutiert.

Schrifttum

1) *Wolf, K.* und *K. Schmieder*, Ricerca sci. **25 A**, 732 (1955).

2) *Sauer, J. A.* und *D. E. Kline*, J. Polymer Sci. **18**, 491–495 (1955).

3) *Schulz, A. K.*, J. Chim. Phys. **53**, 933–938 (1956).

4) *Baccaredda, M.* und *E. Butta*, J. Polymer Sci. **31**, 189–191 (1958).

5) *Nagamatsu, K., T. Yoshitomi* und *T. Takemoto*, J. Colloid Sci. **13**, 257–265 (1958).

6) *McCrum, N. G.*, J. Polymer Sci. **27**, 555–558 (1958) und Vortrag: Internat. High Polymer Conference (Nottingham 1958) [vgl. auch (27)].

7) *Illers, K. H.* und *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **160**, 97 bis 106 (1958).

[10]) *Anmerkung bei der Korrektur:* In einer kürzlich erschienenen Arbeit von *F. Krum* und *F. H. Müller* [Kolloid-Z. **164**, 81–107 (1959)] wird über Messungen des dielektrischen Verlustfaktors von Polytetrafluoräthylen im Temperaturbereich von etwa — 200 bis + 300 °C bei verschiedenen Meßfrequenzen zwischen 1 kHz und 300 kHz berichtet. Durch unterschiedliche Vorbehandlung konnte die Kristallinität des Materials in gewissen Grenzen variiert werden. Der Vergleich der mitgeteilten Ergebnisse mit denen der vorliegenden Arbeit zeigt, daß sich der dielektrische und der mechanische Verlustfaktor weitgehend analog verhalten.

8) *Rigby, H. A.* und *C. W. Bunn*, Nature **164**, 583 (1949).
9) *Quinn, F. A., P. E. Roberts* und *R. N. Work*, J. Appl. Phys. **22**, 1085–1086 (1957).
10) *Kirby, R. K.*, J. Res. NBS **57**, 91–94 (1956).
11) *Furukawa, G. T., R. E. McCoskey* und *G. J. King*, J. Res. NBS **49**, 273–278 (1952).
12) *Marx, P.* und *M. Dole*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4771–4774 (1955).
13) *Smith, J. A. S.*, Disc. Faraday Soc. **19**, 207–215 (1955).
14) *Slichter, W. P.*, J. Polymer Sci. **24**, 173–188 (1957).
15) *Bunn, C. W.* und *E. R. Howells*, Nature **174**, 549–551 (1955).
16) *Bunn, C. W., A. J. Cobbold* und *R. P. Palmer*, J. Polymer Sci. **28**, 365–376 (1958).
17) *Kilian, H. G.*, Dissertation (Aachen 1958), zitiert in (7).
18) *Oberst, H.* und *L. Bohn*, Rheol. Acta **1** (im Druck).
19) *Sommer, W.*, Elastisches Verhalten von Polyvinylchlorid bei statischer und dynamischer Beanspruchung. Physikal. Verhandl. **8**, 205 (1957) und Dissertation (Braunschweig 1959); Kolloid-Z. (im Druck).
20) *Becker, G. W.*, Kolloid-Z. **140**, 1–32 (1955).
21) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren Bd. 4, Kap. 1, §§ 4 u. 5 (bearbeitet v. *A. J. Staverman* und *F. Schwarzl*) (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
22) *Woodward, A. E.* und *J. A. Sauer*, Fortschr. Hochpolym.-Forschg. **1**, 114–158 (1958).
23) *Thurn, H.* und *F. Würstlin*, Kolloid-Z. **145**, 133 bis 139 (1956).
24) *Slichter, W. P.*, Fortschr. Hochpolym.-Forschg. **1**, 35–74 (1958).
25) *Wolf, K.*, Messung und molekulare Deutung einiger für hochmolekulare Stoffe charakteristischer Eigenschaften. Vortrag Physikertagung München 1956. (Mosbach 1957).
26) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149–185 (1953).
27) *Thurn, H.*, Beeinflussung des dielektrischen und mechanischen Relaxationsverhaltens von Hochpolymeren durch die mechanische und thermische Vorgeschichte. Vortrag Disk.-Tagung „Phys. d. Hochpolymeren", Bad Nauheim (April 1958). Kolloid-Z. **165**, 57–72 (1959).
28) *Hellwege, K. H., R. Kaiser* und *K. Kuphal*, Kolloid-Z. **147**, 155–156 (1956).
29) *Hellwege, K. H., R. Kaiser* und *K. Kuphal*, Kolloid-Z. **157**, 27–37 (1958).

Wissenschaftliche Sammelberichte

Aus der Anwendungstechnischen Abteilung von Wolff & Co., Walsrode

Durchlässigkeit von Kunststoff-Folien für Gase und Dämpfe

Von W. L. H. Moll

Mit 2 Tabellen

(Eingegangen am 27. Juni 1959)

Die Durchlässigkeit von Folien ist für die Verpakkungsindustrie wichtig, aber auch für viele andere Anwendungsgebiete der Kunststoffe, z. B. für Lacke, Rohre, Apparatebau, Folien für die Landwirtschaft, das Bauwesen, für Luftballons u. a. Während für diese Zwecke meist möglichst dichte Folien und Filme gebraucht werden, sind in anderen Fällen hohe, aber selektive Durchlässigkeiten erwünscht, z. B. für die Trennung von Gasen und Dämpfen oder für spezielle Verpackungsprobleme.

Grundlagen

Durch eine Folie fließt in einer Zeit t eine Gasmenge Q, die proportional der Fläche der Folie A und dem Gasdruckunterschied Δp auf beiden Seiten der Folie und umgekehrt proportional der Dicke d der Folie ist. Außerdem ist Q proportional einer Konstanten P, der Permeabilitätskonstanten. Diese ist von den Eigenschaften des Gases und des Folienmaterials abhängig. Man erhält also die Gleichung:

$$Q = P \cdot \frac{A \cdot t \cdot \Delta p}{d}$$

Es liegt nahe, die verschiedenen Größen in *CGS*-Einheiten auszudrücken, also: Q in cm³, A : cm², t : sec, Δp : cm Quecksilbersäule und d : cm. Für P erhält man dann Zahlen von der Größenordnung 10^{-8}–10^{-12}. In der Literatur findet man nun vielerlei andere Definitionen. In der Verpackungsindustrie hält man folgende Angaben für zweckmäßig: Q in cm³, A : dm², t : 24 Stunden, p : 1 Atmosphäre, und d : 100 μ. Für P ergeben sich dann Zahlen von 0,1–100. – Weiter muß die Meßtemperatur angegeben werden.

Die Permeation stellt man sich so vor, daß das Gas in der Folie an der Seite des höheren Druckes gelöst wird, im Konzentrationsgefälle durch die Folie diffundiert und an der Niederdruckseite wieder entweicht. Dieser Vorgang ist hinsichtlich seiner Gesetzmäßigkeiten (z. B. seiner Temperaturabhängigkeit) grundsätzlich von dem Strömen eines Gases durch poröse Medien verschieden, wenn auch Übergänge gelegentlich vorkommen (30, 38, 126a). Die Vorgänge in kapillaren Systemen wurden von *E. Manegold* (71) ausführlich behandelt und bleiben hier unberücksichtigt.

Einen wesentlichen Fortschritt für das Verständnis dieser Vorgänge brachte der Befund von *R. M. Barrer* (2), daß die Permeabilitätskonstante P das Produkt der Diffusionskonstanten (in cm²/sec) und des Löslichkeitskoeffizienten (in cm³ Gas je cm³ fester Körper) darstellt:

$$P = D \cdot L .$$

Weiter erhielt *Barrer* für die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und ihrer beiden Faktoren eine Exponentialfunktion analog der Gleichung von *Arrhenius*, wie sie für Vorgänge gefunden werden, die eine Aktivierungsenergie erfordern. Vorausgesetzt wird bei allen bisher mitgeteilten Beziehungen, daß das *Henry*sche Gesetz gilt, daß also die Löslichkeit proportional dem Druck ansteigt, und daß die *Fick*schen Gesetze anwendbar sind, daß der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration und der Zeit ist. Während für Gase diese Forderungen weitgehend erfüllt sind, werden für Dämpfe mehr oder weniger große Abweichungen beobachtet. Die Durchlässigkeit für Dämpfe ist häufig mehrere Zehnerpotenzen höher als für Gase und verläuft nach einem anderen Mechanismus

(113). Es ist daher zweckmäßig, die Dampfdurchlässigkeit getrennt zu betrachten. Die Durchlässigkeit für Flüssigkeiten ist etwas größer als für ihre Dämpfe (120).

Meßmethoden und -apparaturen

a) Messung von Gasen

Die Permeabilitätskonstante P und die Diffusionskonstante D wurden von *Barrer* und anderen Autoren (2, 3) nach einer einfachen Methode bestimmt: Die zu untersuchende Folie bildet die Trennwand zwischen zwei Kammern, die evakuiert werden. Eine der Kammern wird mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Man mißt nun den Druckanstieg in der anderen Kammer. Wird der Druck auf der Ordinaten und die Zeit auf der Abszisse aufgetragen, so erhält man nach einer Induktionszeit einen geradlinigen Anstieg des Druckes. Aus der Neigung der Geraden wird P berechnet. Verlängert man die Gerade rückwärts bis zum Schnitt mit der Abszisse, so läßt sich aus dem Abszissenabschnitt τ die Diffusionskonstante D bestimmen nach: $D = d^2/\sigma\,\tau$ (d = Dicke der Folie). Aus P und D kann man dann die Löslichkeit L berechnen. Die Methode ist nur auf dicke Folien von 1–2 mm anwendbar. Eine Weiterentwicklung dieser Meßmethode bringen *Rogers* und Mitarb. (100). – Die bisher beschriebenen Hochvakuummethoden wurden für wissenschaftliche Untersuchungen angewandt. Für technische Messungen genügen meist Apparate mit geringerem Aufwand. Eine empfindliche Apparatur beschreibt *Schrüfer* (111). Er mißt nicht den Anstieg des Gasdruckes, sondern das Volumen des hindurchdiffundierenden Gases. Eine Semimikroapparatur für Folien von 2 cm² Fläche entwickelte *Park* (91). Weitere einfache Methoden findet man unter (46, 24).

b) Messung von Dämpfen

Während die Permeabilität von Gasen durch Druck- oder Volumenmessung bestimmt werden kann, ist man für kondensierbare Dämpfe auf andere Methoden angewiesen. Im Prinzip können die Folien wieder zwischen zwei Kammern aufgespannt und die verschiedenen Konzentrationen der Dämpfe z. B. durch Wägung bestimmt werden. Häufig ermittelt man die Löslichkeit und die Diffusion (und damit auch die Permeation) auf folgendem Wege: Die zu prüfende Folie oder eine andere Kunststoffprobe definierter Form wird in den zu untersuchenden Dampf gehängt. Aus der zeitlichen Gewichtszunahme und den räumlichen Maßen werden die gesuchten Größen berechnet (3, 23, 73, 79, 82, 95, 109).

F. H. Müller und *E. Hellmuth* (79) beschrieben eine elektrisch registrierende Apparatur mit hoher Anzeigeempfindlichkeit (mit Schaltschema und technischen Einzelheiten). Die Löslichkeit und Diffusion von Dämpfen in Folien werden mit Hilfe einer Torsions- oder Federwaage gemessen. Auch langzeitige Vorgänge können verfolgt werden. *Rosen* und *Singleton* (108) entwickelten eine Apparatur, mit der das Dampfvolumen über einer Folie kontinuierlich mit einer Empfindlichkeit von Mikrogramm bei konstantem Dampfdruck und konstanter -temperatur registriert werden kann.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit (*WDD*) von Folien wird häufig nach der „Schalenmethode" bestimmt (139). Eine flache leichte Schale wird mit einem Trockenmittel gefüllt und mit der zu untersuchenden Folie verschlossen. Man stellt die Schale in eine Atmosphäre von bestimmter Feuchtigkeit und berechnet aus der Gewichtszunahme, sobald diese linear mit der Zeit ansteigt, die *WDD* (meist in Gramm je m² in 24 Stunden, für eine bestimmte Folienstärke und Temperatur). In amerikanischen Normen wird das Feuchtigkeitsgefälle: 0 → 50% relative Luftfeuchtigkeit, bzw. 5 → 90% vorgeschrieben, in deutchen ein Gefälle von 0 → 85% (67, 139). Bei gleichem absolutem Feuchtigkeitsgefälle ist die *WDD* für hydrophile Folien bei hoher relativer Feuchtigkeit erheblich größer als bei niedriger in Abhängigkeit von den Sorptionsisothermen. Eine Apparatur zur fortlaufenden Kontrolle durch Wägung beschreibt (23), weitere Apparaturen findet man unter (130, 131). Die Schalenmethode wurde auch zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Folien für Lösungsmitteldämpfe benutzt (33, 97, 113). In diesem Fall war die Schale mit einem Sorptionsmittel oder auch dem Lösungsmittel gefüllt. – Außer durch Sorption und Wägung wurden die diffundierenden Dämpfe mittels nachfolgender chemischer Reaktionen bestimmt (55). Eine hygrophotographische Methode beschreibt (114a).

Luck hat mit einem registrierenden Mikrospektralphotometer die Diffusion in Polyamidfasern gemessen (69). Diese Methode könnte auch für Folien angewandt werden. In zunehmendem Maße werden radioaktive Stoffe für Permeationsmessungen verwandt, z. B. Tritium für die Wasserdampfdurchlässigkeit (26, 87), 14 C für organische Dämpfe (36, 90b). Diese Methode eignet sich für Schnellbestimmungen und Erforschung des Mechanismus der Diffusion. Die Durchlässigkeit sehr dichter Folien, z. B. aus Glas, wurden mit dem Massenspektrographen bestimmt (72, 83).

In der Verpackungsindustrie prüft man die Durchlässigkeit von Kunststoffen häufig auf die Weise, daß man aus ihnen Flaschen oder Beutel herstellt und diese mit den zu prüfenden Substanzen füllt (92, 93). Die Gewichtsänderung entscheidet über ihre Eignung. Eine weitere praxisnahe Methode ist folgende: Beutel (mit einem Füllgut) werden evakuiert und verschlossen. Man mißt die zeitliche Druckzunahme in den Beuteln und berechnet daraus die Durchlässigkeit der Folie 112a, b).

Allgemeine Ergebnisse

a) Grundlagen

Mit Hilfe kinetischer und thermodynamischer Überlegungen gelang es weitgehend, den Diffusionsvorgang in Hochpolymeren aufzuklären. Einen Überblick über die Theorie gaben *R. M. Barrer* (2, 4), *W. Jost* (53b) und *F. H. Müller* (78, 79).

Komplizierter ist die Frage der Löslichkeit der diffundierenden Stoffe in den Hochmolekularen. Viele Forscher bemühten sich, aus den physikalischen Daten der Lösungsmittel und der hochmolekularen Stoffe ihre Wechselwirkung abzuleiten (12, 48, 76a).

Die kinetische Theorie der Diffusion geht von der Vorstellung aus, daß die Segmente der Polymerketten sich in Abhängigkeit von der Temperatur in Schwingungen befinden. Dabei entstehen Hohlräume, die es den Gasmolekülen ermöglichen, sprungweise in Richtung der abnehmenden Konzentration zu wandern. Die kinetische Theorie gibt Beziehungen zwischen dem Diffusionskoeffizienten D, der Häufigkeit der Sprünge (γ, z. B. 10^{15} sec^{-1}), der mittleren Sprungweite (λ, einige Ångström), der Aktivierungsenergie und der Temperatur (4, 18, 79), z. B.:

$$D = {}^1/_3\, r\, \lambda^2 .$$

b) Größe und Gestalt der diffundierenden Moleküle

In mehreren Untersuchungen wurde gefunden, daß D mit wachsendem Durchmesser der Gasmoleküle abnimmt (3, 101, 117a). D ist abhängig vom Molvolumen der diffundierenden Moleküle (112e). Die Diffusionskonstanten für Propan, Butan, Pentan in Polyisobutylen fallen in dieser Reihenfolge ab. Die geradlinigen Moleküle haben den höchsten D-Wert, die zweifach verzweigten den niedrigsten (95). Die Permeabilitäts-

konstante von o-Xylol für Polyäthylen ist viermal größer als die von *n*-Dekan bei gleicher Aktivierungsenergie (6).

c) Einfluß der Hochmolekularen

Die Kunststoffe unterscheiden sich stark hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues, ihrer Molekülgröße und -gestalt, ihres Kristallinitätsgrades, der Größe und Orientierung der Kristalle. Die Diffusion erfolgt überwiegend durch die amorphen Anteile (106). Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Polymere ist nicht deutlich. Die Gasdurchlässigkeit nimmt ab, wenn der hydrophile Charakter bzw. allgemein die intermolekularen Bindungskräfte zunehmen (10, 113). In einer umfangreichen Untersuchung wird der Einfluß der Konstitution der Hochpolymeren auf die Durchlässigkeit von Wasserdampf untersucht (77). Eine niedrige Durchlässigkeit ergibt sich unter folgenden Voraussetzungen: Hohe Sättigung der CH-Ketten, Minimum an Verzweigung, hoher Grad der Seitensymmetrie, hoher Betrag kleiner, hydrophober Substituenten, hohe Orientierung und Kristallinität.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Polyisobutylen fällt mit wachsendem Molekulargewicht ab (32). Im Mischpolymerisat Butadien-Acrylnitril sinkt die Gaspermeabilität mit steigendem Nitrilgehalt (1b). Über die Permeabilität von Mischpolymerisaten, Einfluß des Molekulargewichtes und der Struktur berichten (1b, 13, 24, 113). Wurden die Filme aus Lösungen hergestellt, so blieb die Wirkung des Lösungsmittels bemerkbar (3, 61).

Vernetzung. Die Permeabilität ist eine Funktion der Größe und Beweglichkeit der einzelnen Segmente der schwingenden Polymerketten. Werden diese vernetzt, so sinkt die Permeabilität stark ab. Eine Vernetzung kann durch chemische Reaktionen oder Bestrahlung, z. B. mit Röntgenstrahlen oder Elektronen, erfolgen. – Bei einer Bestrahlung von Polyäthylen mit 10^7 Röntgen war noch keine Wirkung zu bemerken (eine Vernetzung pro 600 Monomere). Bei 10^8 Röntgen (jedes 30. bis 60. Monomer wurde vernetzt) sank die Permeabilität für Gase auf die Hälfte (101, 104). Bei der Bestrahlung wird nur die Diffusionsgeschwindigkeit herabgesetzt, die Löslichkeit bleibt dieselbe. In einer anderen Untersuchung zeigte dagegen ein mit Elektronen bestrahltes (26. 10^6 Röntgen) Polyäthylen eine geringe Erhöhung der Permeabilität für verschiedene Dämpfe, für höhere Temperaturen eine geringe Erniedrigung (6). Weitere Arbeiten über die Einwirkung von Strahlung auf die Diffusion findet man unter (52, 65b, 96, 114d). Durch Bestrahlung wird Polyäthylen so formbeständig, daß man die Permeabilität auch oberhalb des ursprünglichen Schmelzpunktes bestimmen kann (106).

Barrer untersuchte das Absinken der Permeabilität von Kautschuk in Abhängigkeit vom Vulkanisationsgrad (3a, b).

Aktive Füllstoffe vermindern die Beweglichkeit der amorphen Kettensegmente und setzen auf diese Weise die Permeabilität herab. In diesem Sinne wirkt die Verstärkung von Silikonkautschuk und anderen Folien mit Glasfasern (54) und von Naturkautschuk mit Glimmerpulver (124). Auch ein wachsender Anteil an kristallinen Bestandteilen eines Hochpolymeren kann die Beweglichkeit der amorphen Ketten und damit die Permeabilität verringern (106).

d) Wechselwirkung

Zwischen den diffundierenden Molekülen und den Hochmolekularen findet eine Wechselwirkung statt, die für die Gase meist schwach ist, für Dämpfe aber von der lockeren Adsorption bis zur Bildung von stöchiometrischen Solvaten führen kann (16, 76a). In diesem Fall beobachtet man eine „anomale" Diffusion (siehe unten).

Für die Permeation der Gase kann in erster Näherung eine Wechselwirkung vernachlässigt werden. Für jeweils zwei Gase wurde das Verhältnis der Permeabilitätskonstanten für verschiedene Polymerisate als konstant gefunden (118). Liegt also eine Permeabilitätsmessung eines Gases für eine Folie vor, so kann man mit genügender Annäherung die Permeabilität für andere Gase abschätzen. Wenn der Absolutwert der Durchlässigkeit verschiedener Folien auch um mehrere Zehnerpotenzen variiert, so kann man doch schließen: setzt man die Durchlässigkeit für Stickstoff gleich eins, so ist sie für Sauerstoff: 4, für Schwefelwasserstoff: 22, für Kohlendioxyd: 24 (wenn keine chemischen Reaktionen auftreten).

Immerhin wurden Hinweise gefunden, daß sich auch inerte Gase unterschiedlich verhalten können. Für die Diffusion von Wasserstoff und Helium durch Polyterephthalatfolien wurde die Gültigkeit des *Fick*schen Gesetzes gefunden, für Stickstoff und Sauerstoff ergab sich aber eine Abhängigkeit von der Dicke der Folie und dem Gasdruck (57). Der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf durch entgastes Shell- und Paraffinöl war deutlich höher als durch Öl, das mit einem Inertgas gesättigt war (35).

Die Gasdurchlässigkeit von hydrophilen Folien steigt mit der relativen Feuchte stark, die Wasserdampfdurchlässigkeit wird aber durch Gas nicht beeinflußt (102).

Der Wechselwirkungsparameter nach der Gleichung von *Flory-Huggins* ist für hydrophile Folien hoch: z. B. Polyvinylacetat/H_2O: 2,5 (126), für Polyäthylen/Methylbromid: 1,4, für Polyäthylen/Hexan variiert er stark (106).

e) Einfluß von Weichmachern

Durch Weichmacher wird im allgemeinen die Beweglichkeit der Molekülketten und damit die Permeabilität erhöht (13, 43, 62). Zuweilen findet man ein Maximum (9) oder ein Minimum (64) bei einem bestimmten Weichmachergehalt. Häufig wird der diffundierende Dampf zum Weichmacher für die Folien, insbesondere, wenn er quellend und plastifizierend wirkt (106).

f) Temperaturabhängigkeit

Bei Temperaturerhöhung sinkt zwar meist die Löslichkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit wächst aber stark, so daß im allgemeinen der zweite Einfluß überwiegt und die Permeabilität mit der Temperatur ansteigt. Häufig verdoppelt sich die Durchlässigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10°. Im einzelnen findet man aber Unterschiede bei den verschiedenen Polymeren. Zum Beispiel ist der Anstieg mit der Temperatur für Polyäthylen groß, für Äthylcellulose kleiner und für Polystyrol praktisch gleich Null. Wie *Barrer* fand, steigt die Permeabilitätskonstante exponential mit der Temperatur an (2). Trägt man den Logarithmus der Permeabilität gegen die absolute Temperatur auf, so erhält man meist Geraden (19, 43, 58, 60, 75, 80), deren Neigung die Aktivierungsenergie ergibt. *Brubaker* und *Kammermeyer* (9, 10, 11) untersuchten die Durchlässigkeit einer großen Zahl von Folien für Helium, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd u. a. Gase bei Temperaturen von 23°–50°C. *Othmer* (88) zeigte an Hand von 150 Systemen, daß man im Temperaturbereich von — 50° bis + 130°C besser geradlinige Funktionen erhält, wenn man auf der Ordinaten den Logarithmus der Permeabilität, auf der Abszisse den Logarithmus des Dampfdrucks (z. B. von Wasser oder Ammoniak) bzw. die entsprechende Temperatur aufträgt. Diese Beziehung ergibt sich auch aus thermo-

dynamischen Überlegungen. Zu einer ähnlichen Beziehung führte eine Untersuchung der Permeation von Methylbromid und Isobutylen in Polyäthylen (114c).

Oberhalb der *Umwandlungstemperatur* zweiter Ordnung der verschiedenen Polymeren zeigen die geradlinigen Temperaturfunktionen einen Knick. Die Beweglichkeit der Kettensegmente wird stark erhöht, die Permeabilität steigt in einem kleinen Temperaturbereich stark an (1b, 62, 75).

Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei der Übergangstemperatur und bei $T = 0$ soll für die verschiedenen Polymeren konstant sein (5). Für Polyvinylacetat wurden zwei Übergangstemperaturen gefunden. Die obere liegt bei 26°C für alle Gase, die untere nimmt von 18° bis 15° mit zunehmender Molekülgröße der diffundierenden Gase ab (75). Eine „anomale" Diffusion kann oberhalb des Umwandlungsproduktes normal werden (3).

In den bisher angeführten Untersuchungen wurde eine gleiche Temperatur für das ganze System vorausgesetzt. Besteht ein Temperaturunterschied auf den beiden Seiten der Folie, so findet eine Permeation unter dem Einfluß des Temperaturgefälles statt („Thermoosmose"). Bei Temperaturen über 47°C diffundierte Wasserstoff durch Kautschukfolien von der kalten zur warmen Seite, unterhalb 47°C im entgegengesetzten Sinne (17, 18).

g) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Konzentration und Zeit

In statistisch-thermodynamischen und kinetischen Überlegungen behandelte *Barrer* (4) die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von den verschiedenen Faktoren. Zeiteffekte spielen eine geringe Rolle bei Elastomeren mit kurzer Relaxationszeiten und hoher Kettenbeweglichkeit. Der Diffusionskoeffizient ist daher konstant für Gase in Kautschuk und Elastomeren. Für die Diffusion von niedrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen (C_4 und C_5) in Kautschuk ist *Henrys* Gesetz noch gültig, aber D ist abhängig von der Konzentration der Kohlenwasserstoffe.

Für höhere Kohlenwasserstoffe und Chloroform findet man keine linearen, sondern BET- oder *Langmuir*-Isothermen. In starren Polymeren mit hoher innerer Viskosität und langen Relaxationszeiten tritt häufig eine „anomale" Diffusion auf. Die Sorptionsisothermen zeigen einen Wendepunkt und haben zuweilen einen „autokatalytischen" Charakter. In der ersten Phase werden die diffundierenden Moleküle verbraucht, um „semipermanente" Bindungen zu lösen. In einer zweiten Stufe entsteht ein System mit kurzen Relaxationszeiten. In diesem Fall ist der Diffusionskoeffizient (D) eine Funktion der Zeit und der Konzentration. Für hydrophile Folien ist das *Fick*sche Gesetz bei mittleren und hohen Feuchtigkeit nicht anwendbar (125). Weitere Arbeiten über die Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit von D findet man unter (1c, 3, 3a, 3b, 31, 68d, 57, 95). Eine Erhöhung des Molekulargewichtes auf das Zehnfache hat keinen Einfluß auf die Sorption einer Polystyrolfolie, wohl aber eine Reckung und Änderung der Dicke (90a). Die Vorgeschichte der Folien spielt eine Rolle auch bei Temperaturen oberhalb der Temperatur zweiter Ordnung. Man erhält dann bei mehrmaliger Wiederholung der Messung eine niedrigere Permeation (3).

Die Auslösung von Spannungen und die Umlagerung von Makromolekülen erfordern Zeit (16). Die Versuchszeiten dürfen nicht zu kurz sein. Die Gleichgewichtseinstellung für die Durchlässigkeit von Polyisobutylen-Rußmischungen für Wasserdampf dauerte 8–30 Tage (42), für Cellulose-Verbundfolien: 10 bis 20 Tage (66).

h) Permeabilität von Verbundfolien

In den bisherigen Arbeiten wurde angenommen, daß die untersuchten Folien homogen und anisotrop sind. Je nach den Herstellungsbedingungen kann man nun unterschiedliche Folien erhalten. Sehr dünne Folien haben häufig eine höhere Durchlässigkeit wohl infolge Porosität (21). Bei der Untersuchung von gegossenen Triacetylcellulosefilmen fand man, daß dünne Filme eine erheblich geringere spezifische Permeabilität aufwiesen als dicke (61). Die obere Filmschicht hatte eine höhere Packungsdichte, die untere eine orientierte Struktur, die mittlere Schicht war isotrop. Auf Glas oder Quecksilber hergestellte Folien verhielten sich verschieden (70). Eine Betrachtung über unsymmetrische Membranen gab (39). über monomolekulare Schichten (107a, 115). Zur Modifizierung der Folien, insbesondere zur Herabsetzung der Durchlässigkeit, stellt man in der Technik häufig Verbundfolien her (8, 53c, 103, 104, 105, 113). Ist die Permeabilität der einen Schicht P_a, ihre Dicke b, diejenige der anderen Schicht P_b und ihre Dicke b, so ist die Permeabilität der Verbundfolie P zu berechnen nach:

$$\frac{1}{P} = \frac{a}{a+b}\,\frac{1}{P_a} + \frac{b}{a+b}\,\frac{1}{P_b}.$$

Diese Gleichung gilt aber nur, wenn der Permeabilitätskoeffizient unabhängig vom Druck ist. Wenn zwei Folien miteinander verbunden sind, von denen die Permeabilitätskonstante der ersten schnell mit dem Druck ansteigt, die der zweiten aber nicht, so wird die Verbundfolie permeabler sein, wenn der erste Film dem höheren Druck ausgesetzt ist, als wenn das Druckgefälle umgekehrt ist. Man erhält also eine Ventilwirkung, in der einen Richtung erfolgt die Permeation rascher als in der anderen (107).

i) Permeabilität von Polyäthylenfolien

Die wachsende technische Bedeutung und die gründliche Erforschung des Polyäthylens rechtfertigen eine gesonderte Behandlung. Die molekulare Struktur und ihre Beziehung zur Durchlässigkeit wurden eingehend untersucht. Durch Verbesserung der Polymerisation stieg die Kristallinität und proportional dazu die Dichte (114b). In mehreren Arbeiten untersuchten *Rogers, Myers, Stannett, Swarc* und Mitarb. die Durchlässigkeit von Polyäthylen insbesondere in Abhängigkeit von der Kristallinität und Dichte (103–106, 114c d). Weitere Untersuchungen über diese Zusammenhänge bringen (21, 53a, 56, 58, 121). Zum Beispiel wurden für eine Polyäthylenfolie mit der Dichte: 0,922 eine Durchlässigkeit für Stickstoff von 1,90 Einheiten gefunden, für eine Dichte: 0,954: 0,33 Einheiten (106). Auch die Durchlässigkeit für Dämpfe sinkt entsprechend steigender Dichte (53a). Die Permeation erfolgt hauptsächlich durch die amorphen Bereiche. Rechnet man die Sorptionskurven der verschiedenen Polyäthylene auf die amorphen Bestandteile um, so erhält man übereinstimmende Kurven (104, 106).

Die Dichte und Permeabilität sind aber nicht nur Stoffeigenschaften, sie hängen auch von der Struktur, der Größe und Orientierung der amorphen und kristallinen Anteile, also den Verarbeitungsbedingungen ab. *Swec* (121) fand für ein lineares, hochkristallines Polyäthylen (Granulat) eine Dichte von 0,96. Eine daraus geblasene Folie hatte eine Dichte von 0,953 und eine Durchlässigkeit für Kohlendioxyd von 5,4 Einheiten. Eine gegossene Folie hatte nur eine Dichte von 0,942 und eine Durchlässigkeit von 16 Einheiten.

Die hochkristallinen Polymeren befolgen nicht die normalen Diffusionsgesetze. Bei wachsendem Lösungsvermögen und Konzentration der diffundierenden Moleküle werden „semipermanente" Bindungen in den kri-

stallinen Regionen gelöst. Die Diffusionskonstante kann daher nur angenähert berechnet werden (106). Der kristalline Anteil wächst mit sinkender Temperatur (58). Insbesondere hängt er von den Herstellungsbedingungen der Folie ab. Die Größe und Orientierung der Kristallite wird bei der Blasfolie von dem Aufweitungsverhältnis, von der Abzugs- und Abkühlungsgeschwindigkeit bestimmt. Durch Messung der Doppelbrechung, der Röntgenbeugung und der Ultrarotabsorption konnte die Lage der *a*- und *c*-Achsen der orthorhombischen Polyäthylenkristalle bestimmt werden (1a, 49).

k) Permeabilität von Cellulosefolien

Trockene Cellulosehydratfolien haben eine sehr geringe Permeabilität für Gase und organische Dämpfe. Allerdings hat Cellulose je nach der Vorgeschichte eine unterschiedliche Dichte (76b). Mit zunehmendem Wassergehalt steigt die Durchlässigkeit für Gase und Dämpfe um Zehnerpotenzen an. *Stamm* untersuchte in mehreren Arbeiten die Geschwindigkeit der Adsorption. Quellung und Diffusion von Wasser (116, 117). Danach verläuft die Feuchtigkeitsverteilung im Inneren der Folie parabolisch. Das Leervolumen ist klein (~ 4%). Nur wenige Moleküle können durch Poren strömen, der Hauptanteil muß diffundieren. – Nach *Ticknor* (126a) erfolgt der Transport von Wasser und Methanol durch Zellglas mittels Diffusion und Strömung (in Kapillaren), von höheren Alkoholen nur durch Diffusion. – Die Sorptions- und Desorptionskinetik studierte *Newns* (82).

Takeda untersuchte die Wasserdampfdurchlässigkeit von Cellulosehydrat, Celluloseacetat und anderen hydrophilen Folien in Abhängigkeit von der Feuchtigkeitsabsorption und Filmdicke (123). Durch Veresterung der Cellulose wird ihre Durchlässigkeit für Gase erhöht, für Wasserdampf erniedrigt. Für Nitrocellulose sinkt nach *Kunze* die Durchlässigkeit für Wasserdampf mit wachsendem Nitrogehalt (64). Die Cellulosefilme werden nicht als solche verwandt, sondern meist lackiert. Durch Nitrocelluloselacke sinkt nach *Kunze* (63) die Wasserdampfdurchlässigkeit um Zehnerpotenzen. Zusatz von Weichmachern erhöht die Durchlässigkeit für aromatische Stoffe um das Mehrfache. Cellulosehydratfolien werden in zunehmendem Maße mit Polyäthylen, Polyvinylidenchlorid und anderen Polymeren beschichtet, um ihre Durchlässigkeit herabzusetzen (101, 102, 103, 113). Für andere hydrophile Folien wurden ähnliche Verhältnisse wie für Cellulosefolien gefunden.

Anwendungstechnische Untersuchungen

a) Verpackungsfolien

Der größte Teil der Folien wird für Verpackungszwecke verwandt. Eine wichtige Aufgabe ist, das Füllgut vor dem Zutritt (oder auch Abgabe) von Gasen und Dämpfen zu schützen. Eine ausführliche Monographie über die „Verpackung feuchtigkeitsempfindlicher Güter" stammt von *R. Heiss* (44). Über die besonderen Anforderungen an Gas- und Vakuumpackungen für Lebensmittel berichten *Schrüfer, Schricker* und *Heiss* (112a, b, c). Nur Spezialfolien sind auch bei höheren Temperaturen genügend dicht und fest, daß sie sterilisiert werden können (50), Für die Verpackung von Lebensmitteln werden häufig Folien mit einer mittleren Durchlässigkeit benötigt. Für Fleischverpackung ist zur Erhaltung der roten Farbe eine Mindestdurchlässigkeit von Sauerstoff notwendig (65a, 94), während Käsepackungen nur eine sehr kleine Sauerstoffdurchlässigkeit haben dürfen (8, 14). Die Wasserdampfdurchlässigkeit (*WDD*) von Zellglas kann durch Einstellung des Lackes in weiten Grenzen variiert werden. Nach *Ostwald* und *Weingand* (86) sind folgende *WDD* (in $g/m^2 \cdot 24$ h bei einem Feuchtigkeitsgefälle von 85% bei 20 °C) zweckmäßig: für die Verpackung von Zigaretten Zuckerwaren: 1, für Käse: 5–6, für Fleisch: 75–100. Über die Durchlässigkeit von Lebensmittelpackungen allgemein berichtet (14), speziell von Brot (112d). – Eine besonders geringe Durchlässigkeit der Folien verlangen die Aromen und Riechstoffe (47, 63, 97, 135). Über die speziellen Anforderungen hinsichtlich der Durchlässigkeit von Kunststoffen für den Korrosionsschutz und elektrische Isolierung berichten (34, 42, 98). *Pinsky* untersuchte die Einwirkung von 80 Chemikalien auf Polyäthylenflaschen (92). Die Durchlässigkeit von Niederdruckpolyäthylen und lackiertem Polyäthylen fand er erheblich geringer, so daß fast alle Verpackungsprobleme gelöst werden konnten (93).

b) Stofftrennung durch Diffusion

Folien haben für verschiedene Gase und Dämpfe eine stark unterschiedliche Durchlässigkeit. Es wurde mehrfach vorgeschlagen, diese Eigenschaft für die Trennung von Gas- und Dampfgemischen auszunutzen. Berechnungen, Messungen und Patente brachten *Weller* und *Steiner* (128) und *Huckins* (51). Umfangreiche Meßergebnisse veröffentlichten hierzu *Brubaker* und *Kammermeyer* (9, 10, 11, 54). In einem Beispiel strömt das Rohgas unter einem Druck von 7 at an einer Membran vorbei, das angereicherte Gas auf der anderen Seite der Membran hat einen Druck von 1 at. 2–50% des Gases sollen hindurchdiffundieren. Die Strömungsgeschwindigkeit auf der Niederdruckseite ist 2–3mal größer als auf der Hochdruckseite. *Osburne* beschrieb eine Diffusionszelle zur Gastrennung, in der durch eine Polyäthylenfolie in einer Stufe der Sauerstoff der Luft von 21% auf 32% angereichert werden konnte (85). Wenn in diesem Falle wegen der hohen Kompressionskosten kein wirtschaftliches Verfahren zu erwarten ist, so erscheint doch die Trennung von Isotopen, Isomeren und anderen schwierig zu trennenden Systemen aussichtsreich zu sein. Xylol-Isomere sollen durch Polyäthylenfolien getrennt werden (134). – Helium, das in Erdgas zu 1% enthalten war, konnte mittels Diffusion durch ein Spezialglas wirtschaftlich daraus gewonnen werden (138). Das Glas war bei höherer Temperatur für Helium 1000mal durchlässiger als für Wasserstoff. – Die Trennung eines Isopropanol-Äthanol-Wasser-Gemisches durch Diffusion soll billiger sein als die bisherige Azeotropdestillation (133). Polyäthylenfolien werden als semipermeable Membrane vorgeschlagen für die kontinuierliche polarographische Analyse von Sauerstoff und Schwefeldioxyd (137).

Verzeichnis der Kunststoffe

für deren Gas- und Dampfdurchlässigkeit Zahlenangaben in der Literatur vorliegen (siehe Verzeichnis). Mischpolymerisate und Verbundfolien sind unter den Einzelkomponenten aufgeführt.

Anorganische Folien: Aluminium (44, 53), Glas und Keramik (51a, 72, 83, 85, 138), Graphitoxyd (15)

Cellulose: 2, 8, 13, 14, 21, 27, 33, 40, 42, 43, 44, 50, 55, 63, 65, 78, 82, 83, 86, 87, 88, 103, 105, 112a, 113, 116, 123, 126a, 129

Celluloseester: Acetylcellulose: 1c, 2, 10, 11, 16, 37, 42, 43, 51b, 53c, 54, 61, 68b, c, d, 70, 78, 87, 87, 88, 90a, 101, 112b, 119, 123, 125, 129, 132
Butyrat, Propionat: 10, 11, 88
Nitrocellulose: 2, 64, 86c, 88

Celluloseäther: Äthylcellulose: 3, 9, 43, 54, 88, 101, 107, 113, 118
Benzylcellulose: 42, 78

Epoxyharz: 109
Kautschuk, Natur-: 1b, 2, 3a, 4, 17, 18, 26, 36, 42, 54, 78, 80, 84, 96, 101, 112b, 118, 124, 127
Synthetischer: 1b, 4, 32, 37, 42, 54, 77, 78, 80, 88, 90b, 95, 101, 118, 129
Hydrochlorid: 4, 10, 43, 47, 50, 54, 77, 88, 101, 112b, 118
Neoprene: 2, 4, 80, 88, 101, 118
Polyäthylensulfid: 42, 77, 78, 80, 88
Silikonkautschuk: 54, 109
Leinöl: 125
Phenolformaldehydharze: 9, 78, 88, 109
Polyacrylate: 42, 77, 78, 112e, 125, 129
Polyacrylnitril: 1b, 4, 10, 40, 77, 113
Polyäthylen: 1a, 2, 3b, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 19, 21, 25, 33, 34, 37, 40, 42, 43, 44, 46, 47, 54, 55, 56, 58, 65a, b, 73, 77, 86, 88, 91, 92, 94, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 103a, 104, 106, 111, 112a, 112b, 113, 114b, c, 118, 119, 120, 121, 125, 129
Polyäthylen hoher Dichte: 21, 53a, 53c, 56, 73, 93, 94, 106, 121
Polyamide: 10, 19, 33, 40, 43, 68c, 70, 79, 88, 101, 107, 113, 118
Polycarbonate: 41, 110
Polyfluoride: 10, 11, 19, 26, 28, 43, 50, 77, 88, 101, 118
Polystyrol: 9, 16, 19, 37, 42, 54, 65b, 68a, b, 77, 78, 79, 88, 90, 90a, 98, 112c, 113, 129
Polyterephthalate: 8, 10, 33, 43, 47, 50, 55, 57, 65b, 88, 101, 105, 109, 118, 120, 135
Polyurethan: 109
Polyvinylacetat: 2, 9, 10, 11, 54, 60, 62, 68b, 75, 112e, 123, 126
Polyvinylalkohol: 2, 19, 68c, 77, 113, 123
Polyvinylchlorid: 9, 10, 11, 13, 19, 20, 37, 42, 44, 45, 47, 52, 54, 57, 62, 65b, 77, 78, 88, 98, 111, 112b, 113, 123, 125, 129, 131
Polyvinylidenchlorid: 9, 19, 33, 37, 40, 43, 44, 46, 47, 50, 55, 77, 88, 101, 105, 112b, 113, 118, 132, 135, 136

Tabellen der Durchlässigkeitswerte

In den folgenden Tabellen wurden aus der Literatur einige Zahlenwerte berechnet, die einen Überblick über die Größenordnung der Durchlässigkeit geben sollen. Die Einzelwerte der verschiedenen Autoren unterscheiden sich z. T. erheblich, je nach dem Rohstoff, der Herstellungsweise und Meßbedingungen, soweit diese vollständig angegeben wurden. Die Zahlenangaben für die Tabelle 1 bedeuten die Anzahl cm^3, die durch eine Folie von der Stärke 100 μ und der Fläche 1 dm^2 in 24 Stunden bei einem Druckunterschied von 1 Atmosphäre diffundierten. Dividiert man diese Zahl durch $6{,}6 \cdot 10^{10}$, so erhält man die in der Literatur häufig angeführten Werte, die die Anzahl cm^3 bedeuten, die durch eine Folie von der Stärke 1 cm und der Fläche 1 cm^2 in 1 sec bei einem Druckunterschied von 1 cm Quecksilbersäule diffundieren.

Die Angaben der verschiedenen Autoren für die Wasserdampfdurchlässigkeit (*WDD*) streuen so stark, daß auf die Originalliteratur verwiesen werden muß. Die *WDD* ist außer von den oben genannten Faktoren noch von dem Feuchtigkeitsgefälle abhängig. Die Tabelle 2 enthält die *WDD* einiger Folien (41, 77, 110a), umgerechnet auf g/m^2 in 24 Stunden für eine Stärke von 100 μ.

Tabellen mit der Durchlässigkeit von Folien für Dämpfe von Lösungsmitteln findet man unter: 6, 19, 33, 53a, 63, 80, 92, 93, 97, 113.

I. Gasdurchlässigkeit von Folien
(cm^3/dm^2, 24 h, 1 at, 100 μ)

	°C	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlendioxyd	Wasserstoff
Polyvinylidenchlorid	25–30	0,005	0,02	0,1	0,5
Polyterephthalat	25–30	0.03	0,1	0,7	0,4
Polyvinylchlorid	20	0,05	0,3	0,8	
Polyamid	30	0,07	0,3	2	6
Hydrochlorkautschuk NO	30	0,05	0,2	1	
P 4	30	4	16	100	
Polychlortrifluorid	30	0,9	3	20	
Celluloseacetat	20	0,6	4		
	30	2	7	44	
Polyäthylen					
(d = 0,94)	20	1,5	4	21	17
(d = 0,92)	20–25	5	14	70	60
Polykarbonat	20	2	12	50	90
Poly (Butadien-Acrylnitril)	30	7	27	170	
Neopren	30	8	33	180	
Poly (Butadien-Styrol)	30	40	160	1000	
Polystyrol	25	50	180	250	600
Äthylcellulose	25	55	175	280	220

II. Wasserdampfdurchlässigkeit von Folien
(g/m^2, 24 h, 100 μ)

	20°C	40°C
Polyvinylidenchlorid	0,05	0,4
Polyäthylen (d = 0,94	0,4	5
(d = 0,92)	0,8	9
Polyterephthalat	2	8
Polyvinylchlorid	2	10
Polykarbonat	8	
Polystyrol		40

Schrifttum

1a) *Aggarwal, S. L.*, G. P. *Tilley, O. J. Sweeting*, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 91–100 (1959).
1b) *Amerongen, G. J. van*, J. Polymer Sci. **5**, 307 bis 332 (1950).
1c) *Bagley, E., F. A. Long*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2172–2178 (1955).
2) *Barrer, R. M.*, Diffusion in and through solids, (Cambridge 1951).
3) *Barrer, R. M., I. A. Barrie* and *J. Slater*, J. Polymer Sci. **23**, 315–329 (1957). **23**, 331–344 (1957); **27**, 177 (1957); **28**, 377–386 (1958).
3a) *Barrer, R. M.*, Kolloid-Z. **120**, 177–186 (1952).
3b) *Barrer, R. M.* and *R. R. Fergusson*, Trans. Faraday Soc. **54**, 989–1000 (1958).
4) *Barrer, R. M.*, J. Phys. Chem. **61**, 178–189 (1957).
5) *Bartenew, G. M., S. A. Reitlinger* and *B. J. Rubinstein*, J. physik. Chem. **30**, 532–536 (1956).
6) *Bent, H. A.*, J. Polymer Sci., **24** 387–400 (1957).
8) *Brickman, C. L., A. W. Saunders* and *J. G. Rote*, Modern Packaging **31** (8), 149–151, 196–197 (1958).
9) *Brubaker, D. W.* and *K. Kammermeyer*, Ind. Engng. Chem. **44**, 1465–1474 (1952).
10) *Brubaker, D. W.* and *K. Kammermeyer*, Ind. Engng. Chem. **45**, 1148–1152 (1953).
11) *Brubaker, D. W.* and *K. Kammermeyer*, Ind. Engng. Chem. **46**, 733–739 (1954).
12) *Burrell, H.*, Official Digest **27**, Nr. **369**, 726–58 (1955).

13) *Cernia, E.*, Materie plast. **22**, 361–370 (1956).
14) *Charlton, F. S.* and *R. F. De Long*, Modern Packaging **29**, Nr. 7, 227–235, 42–46 (1956).
15) *Clauss, A., U. Hofmann* and *A. Weiss*, Z. Elektrochem. physik. Chem. **61**, 1284–1290 (1957).
16) *Crank, J.* and *G. S. Park*, Trans. Faraday Soc. **47**, 1072–1084 (1951); **53**, 1147 (1957); J. Polymer Sci. **11**, 151 (1953).
17) *Crowe, C. M.*, Trans. Faraday Soc. **53**, 1413–1422 (1957).
18) *Crowe, C. M.*, Trans. Faraday Soc. **53**, 692–699 (1957).
19) *Cutler, J. A.* and *A. D. McLaren*, Tappi **34**, 404 (1951); **36**, 423–425 (1953).
20) *Dauscher, R.*, Ref. Chemie-Ing.-Techn. **30**, 265 (1958).
21) *Doyle, R.* and *R. J. Martinovich*, Modern Packaging Mai **1958**, 215–220, 302–306.
23) *Englberger, A.*, Ref. Chemie-Ing.-Techn. **30**, 609 (1958).
24) *Fabre, G.*, Ind. Plast. mod. **7** (4) 33–35 ,(5) 41–43, (6) 38 (1955).
25) *Ferrari, M.*, Materie plast. **21**, 670–671 (1955).
26) *Finkel, E. E.*, J. physik. Chem. (russ.) **31**, 1650–1653 (1957).
27) *Fox, R. C.*, Tappi **41**, 283–289 (1958).
28) *Frey, S. E., J. Donald Gibson* and *R. H. Lafferty*, Ind. Engng. Chem. **42**, 2314–2317 (1950).
30) *Frisch, H. L.*, J. Phys. Chem. **60**, 1177–1181 (1956).
31) *Frisch, H. L.*, J. Phys. Chem. **62**, 401–404 (1958).
32) *Furuya, S.*, J. Polymer Sci. **17**, 145–147 (1955).
33) *Gabler, R.*, Kunststoffe-Plastics **3**, 5–12 (1956).
34) *Glover, D. W.* and *A. J. Cleaver*, Brit. Plastics **31**, 105–106 (1958).
35) *Gross, F.*, Z. angew. Physik **9**, 606–612 (1957).
36) *Grün, F.* and *P. Haefelfinger*, Trans. Faraday Soc. **53**, 1145–1146 (1957).
37) *Hagen, R.*, Verpackungs-Rdsch 1951, 100–103; 1954, 412.
38) *Harper, B. G.*, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 50–55 (1959).
39) *Hartley, G. S.*, Trans. Faraday Soc. **53**, 1148 (1957).
40) *Hauser, P. M.* and *A. D. McLaren*, Ind. Engng. Chem. **40**, 112–117 (1948).
41) *Hechelhammer, W.* and *G. Peilstöcker*, Kunststoffe **49**, 3–8 (1959).
42) *Heering, H., H. Puell* and *J. Drewitz*, Kunststoffe **38**, 49–51 (1948).
43) *Heilmann, W., V. Tammela, I. A. Meyer, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Ind. Engng. Chem. **48**, 821 bis 824 (1956).
44) *Heiss, R.*, Springer 1956.
45) *Heiss, R.*, Chemie-Ing.-Techn. **28**, 763–768 (1956).
46) *Henderson, R.* and *G. A. Wallace*, Food Technol. **10**, 636–638 (1956).
47) *Herrmann, O.*, Verpackungs-Rdsch. **7**, 79–84 (1956).
48) *Hildebrand, J. H.* and *R. L. Scott*, The Solubility of Nonelectrolytes, New York 1950.
49) *Holmes, D. R.* and *R. P. Palmer*, J. Polymer Sci. **31**, 345–358 (1958).
50) *Hu, K. F., A. J. Nelson, R. R. Legault*, and *M. P. Steinberg*, Food Techn. **9**, (5) 236–240 (1955).
51a) *Huckins, H. E.* and *K. Kammermeyer*, Chem. Eng. Progr. **49**, 180–184, 295–298 (1953).
52) *Imoto, T.* and *Y. Ogô*, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **61**, 97–103 (1958).
53a) *Jones, R. V.* and *P. J. Boeke*, Ind. Engng. Chem. **48**, 1155–1161 (1956).
53b) *Jost, W.*, Diffusion, Darmstadt 1957.
53c) *Irvine, A. E., H. A. Arbit*, Tappi **41**, Sept. (1958).
54) *Kammermeyer, K.*, Ind. Engng. Chem. **49**, 1685–1686 (1957).
55) *Karel, M., B. E. Proctor, A. Cornell*, Food Techn. **11**, 141–145 (1957).
56) *Kaufmann, K. A.*, Modern Packaging **30** (8) 137–141 (1957).
57) *Klumb, H.* and *R. Dauscher*, Ref. Angew. Chem. **69**, 486 (1957).
58) *Klute, C. H.*, and *P. J. Franklin*, J. Polymer Sci. **32**, 161–176 (1958).
60) *Kokes, R. J., A. R. D. Pietro* and *F. A. Long*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6142, 6319 (1953).
61) *Koslow, P. W.*, and *B. N. Korosstylew*, J. physik. Chem. (russ.) **31**, 653–658 (1957).
62) *Kumins, C. A., C. J. Rolle* and *J. Rotemann*, J. physic. Chem. **61**, 1290–1296 (1957).
63) *Kunze, K. S.*, Verpackungs-Rdsch. **1955**, 471 bis 475.
64) *Kunze, K. S.*, Farbe u. Lack **62**, 372–374 (1956).
65a) *Landrock, A. H.* and *G. A. Wallace*, Food Techn. **9**, 194–196 (1955).
65b) *LeClair, H. G.* and *W. H. Cobbs* jr., Ind. Engng. Chem. **50**, 323–326 (1958).
66) *Liebert, E.*, Das Papier **3**, 8–14 (1949).
67) *Liebsch, D.*, Chem. Industrie **1956**, Beil. Verpackung 124.
68a) *Long, F. A.* and *R. J. Kokes*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2232–2237 (1953).
68b) *Long, F. A.* and *L. J. Thompson*, J. Polymer Sci. **14**, 321–327 (1954).
68c) *Long, F. A.* and *L. J. Thompson*, J. Polymer Sci. **15**, 413–426 (1955).
68d) *Long, F. A., E. Bagley* and *J. Wilkens*, J. Chem. Phys. **21**, 1412–1413 (1953).
69) *Luck, W.*, Melliand **36**, 927–928, 1028–1033, 1267–1270 (1955).
70) *Mandelkern, L.*, and *F. A. Long*, J. Polymer Sci. **6**, 457–469 (1951).
71) *Manegold, E.*, Kapillarsysteme (Heidelberg 1955).
72) *McAfee, K. B.*, jr., J. Chem. Physics **28**, 218–226 (1958).
73a) *McCall, D. W.*, J. Polymer Sci. **26**, 151–164 (1957).
73b) *McCall, D. W., F. Ambrose* and *V. L. Lanza*, J. Polymer Sci. **26**, 165–168 (1957).
73c) *McCall, D. W.* and *W. P. Slichter*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1861–1868 (1958).
75) *Meares, P.*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3415–3422 (1954); Trans. Faraday Soc. **53**, 1148–1149 (1957).
76a) *Moll, W. L. H.*, Kolloid-Beih. **49**, 1–74 (1939).
76b) *Moll, W. L. H.*, Beih. Z. Ver. Dtsch. Chemiker **1943**, Nr. 47, 105–111.
77) *Morgan, P. W.*, Ind. Engng. Chem. **45**, 2296 bis 2306 (1953).
78) *Müller, F. H.* in: *R. Houwink*, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I (Leipzig 1954).
79) *Müller, F. H.* und *E. Hellmuth*, Kolloid-Z. **144**, 125–148 (1955).
80) *Mueller, W. J.*, Rubber Age **81**, 982–987 (1957); Rubber India **9**, Nov. 22–28, Dez. 25–28 (1957).
82) *Newns, A. C.*, Trans. Faraday Soc. **52**, 1533–1545 (1956); **53**, 1150 (1957).
83) *Norton, F. J.*, J. appl. Physics **28**, 34–39 (1957); J. Amer. Ceram. Soc. **36**, 90–96 (1953).
84) *Norton, F. J.*, J. Chem. Phys. **22**, 1145 (1954).
85) *Osburn, J. O.* and *K. Kammermeyer*, Ind. Engng. Chem. **46**, 739–742 (1954).
86) *Ostwald, U.* und *R. Weingand*, Kunststoff-Rdsch. **1**, 297–304 (1954).

87) *Oswin, C. R.*, Chem. Ind. **1951**, 444.
88) *Othmer, D. F.* and *M. S. Thakar*, Ind. Engng. Chem. **44**, 1654–1662 (1952). *D. F. Othmer* and *G. J. Frohlich*, Ind. Engng. Chem. **47**, 1034–1040 (1955).
90) *Park, G. S.*, Trans. Faraday Soc. **47**, 1007–1310 (1951).
90a) *Park, G. S.*, J. Polymer Sci. **11**, 97–115 (1953).
90b) *Park, G. S.*, Trans. Faraday Soc. **53**, 1149 (1957).
91) *Park, W. R. R.*, Analytic. Chem. **29**, 1897–1899 (1957).
92) *Pinsky*, J., Plastics Technol. 1955, Apr. 159–163.
93) *Pinsky, J.*, Verpackungs-Rdsch. **7**, 77–78 (1956).
94) *Pirko, P. C.* and *J. C. Agnes*, Food Technol. **11**, 461–467 (1957).
95) *Prager, S.* and *F. A. Long*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4072–4075 (1951). *S. Prager, F. A. Long* and *E. Bagley*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1255–1256 (1953).
96) *Ramakrishnan, C. S.* and *J. B. Pande*, Current Sci. **24**, 302–303 (1955).
97) *Ranalli, F.*, Mat. plastische **21**, 736–744 (1955).
98) *Röhm, R.*, Kunststoffe **48**, 231 (1958).
100) *Rogers, C. E., J. A. Meyer, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Tappi **39**, 737–741 (1956).
101) *Rogers, C. E., J. A. Meyer, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Tappi **39**, 741–747 (1956).
102) *Rogers, C. E., J. A. Meyer, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Tappi **40**, 142–146 (1957).
103) *Rogers, C. E., R. Bhargava, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Tappi **40**, 564–567 (1957).
103a) *Rogers, C. E., A. W. Myers, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Tappi **41**, 716–720 (1958).
104) *Rogers, C. E., A. W. Myers, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Mod. Plastics **34** (9), 157–165 (1957).
105) *Rogers, M. R., E. Pillion* and *A. M. Kaplan*, Mod. Packaging **31** (3), 176–178, 238 (1957).
106) *Rogers, C. E., A. W. Myers, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Plastics Progress, 45–58 (London 1957).
107) *Rogers, C. E., V. Stannett* and *M. Szwarc*, Ind. Engng. Chem. **49**, 1933–1936 (1957).
107a) *Rosano, H. L.* and *V. K. La Mer*, J. physic. Chem. **60**, 348–353 (1956).
108) *Rosen, B.* and *H. H. Singleton*, J. Polymer Sci. **25**, 225–228 (1957). *B. Rosen*, J. Polymer Sci. **35**, 335 bis 342 (1959).
109) *Rowen, J. W.* and *R. K. Landenslager*, Mod. Plastics **36**, (3), 222–224 (1958).
110) *Schnell, H.*, Angew. Chemie **68**, 633–640 (1956).
111) *Schrüfer, W.*, Kunststoffe **46**, 143–147, 270–273 (1956).
112a) *Schrüfer, W.*, und *G. Schricker*, Verpackungs-Rdsch. **7**, Beih. 69–72 (1956).
112b) *Schrüfer, W.*, Verpackungs-Rdsch. **8**, Beih. 22 bis 24 (1957).
112c) *Schrüfer, W., R. Heiss*, Verpackungs-Rdsch. **8**, Beih. 96–100 (1958).
112d) *Schulz, A.*, Brot u. Gebäck **12**, 133–134 (1958).
112e) *Shurkow, Ss.* and *G. J. Rysskin*, J. techn. Physik **24**, 797–810 (1954).
113) *Simril, V. L.* and *A. Hershberger*, Mod. Plastics **27**, (10) 97–102, 150–158 (1950).
114a) *Sivadjian, J.*, J. Polymer Sci. **24**, 63–66 (1957).
114b) *Smith, D. C.*, Ind. Engng. Chem. **48**, 1161 bis 1164 (1956).
114c) *Sobolev, J., J. A. Meyer, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Ind. Engng. Chem. **49**, 441–444 (1957).
114d) *Sobolev, J., J. A. Meyer, V. Stannett* and *M. Szwarc*, J. Polymer Sci. **17**, 417–421 (1955).
115) *Sobotka, H.*, J. Colloid Sci. **11**, 435–444 (1956).
116) *Stamm, A. J.*, J. physic. Chem. **60**, 76–86 (1956).
117a) *Stamm, A. J.*, Tappi **40**, 761–65–70 (1957).
117b) *Stamm, A. J.*, Austral. Pulp. Paper Ind. techn. Assoc. **10**, 244–271 (1956).
118) *Stannett, V.* and *M. Szwarc*, J. Polymer Sci. **16**, 89–91 (1955).
119) *Stannett, V., M. Szwarc, R. Waack, N. H. Alex* a. *H. L. Frisch*, Ind. Engng. Chem. **47**, 2524–2527 (1955).
120) *Stannett, V., M. Szwarc* and *E. R. Thornton*, J. Polymer Sci. **28**, 465–468 (1958).
121) *Swec, L. F.*, Prospect der W. R. Grace & Co.
123) *Takeda, B.*, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect **74**, 126–129, 207–210, 550–555 (1953).
124) *Thirion, P.*, and *R. Chasset*, Rev. gén. Caoutchouc **34**, 719–723 (1957).
125) *Thomas, M.*, J. Appl. Chem. **1**, 141–158 (1951).
126) *Thompson, L. J.* and *F. A. Long*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5886–5887 (1954).
126a) *Ticknor, L. B.*, J. phys. Chem. (russ.) **62**, 1483 bis 1485 (1958).
127) *Weininger, J. L.* and *P. D. Zemany*, J. Chem. Phys. **22**, 1469 (1954).
128) *Weller, S.* und *W. A. Steiner*, U.S.-Patent 2540151–52, 2597907. J. Appl. Phys. **21**, 279–283 (1950); Chem. Eng. Progr. **46**, 585–590 (1950).
129) *Wilkens, J. B.* and *F. A. Long*, Trans. Faraday Soc. **53**, 1146 (1957).
129a) *Zebrowski, W., E. Nümann* in: *R. Houwink*, Chemie u. Technologie d. Kunststoffe, Bd. I, 668–670, (Leipzig 1954).
130) *Ziegler, R. D.*, Tappi **40**, 881–884 (1957).
131) *Zöbelein*, Kunststoff-Rdsch. **4**, 47–48 (1957).
132) Neue Verpackung **11**, 474–480 (1958).
133) Chem. Engng. **65** (11) 50 (1958).
134) Nachrichten aus Chemie u. Technik **7**, 57 (1959).
135) Can. Plastics Jan. **1955**, Verpackungs-Rdsch. **9**, 346–357 (1958).
136) Kunststoff-Berater, Febr. **1959**, 61–63.
137) U.S. J. Chemical News Dez. **1958**.
138) Chem. Processing (London) **4**, 10, 14–15 (1958).
139) Normblattentwurf 1955 DIN 53122, Verpakkungs-Rdsch. Beih. 39–40 (1955); Normblattentwurf 1957 DIN 53379, Kunststoffe **47**, 493–494 (1957).

Nachtrag

Buchner, N., bewies an Hand einer umfangreichen Literatur, daß die Gasdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien auf einer Lösungsdiffusion beruht, nicht auf einem Durchgang durch Mikroporen (1). *Downes, I. G.* untersuchte die anomale Diffusion von Dämpfen, die auf Folien quellend wirken. Eine trockene Haut auf der Oberfläche der gequollenen Folien bewirkt erhebliche Zugkräfte, die den Diffusionskoeffizienten beeinflussen (2). *Kargin, W. A.*, und Mitarb. bestimmten die Sorption verschiedener Dämpfe durch Kautschuk (3). *Lasoski, S. W.*, und *W. H. Cobb* untersuchten die Permeabilität von Polyäthylenterephthalat, Nylon 610 und Polyäthylen für Wasserdampf als Funktion des amorphen Anteils (4). Nach *Reitlinger, Ss. A.*, und Mitarb. nimmt die Gasdurchlässigkeit von Folien aus Guttapercha, Polyäthylen und Polyamid beim Strecken ab, für Kautschuk auch infolge Kristallisation bei tiefen Temperaturen (5). *Watanabe, H.*, und *K. Shinoda* bestimmten die Wasserdampfdurchlässigkeit von Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid (6).

Schrifttum

1) Kunststoffe **49**, 401–406 (1959).
2) J. Polymer Sci. **36**, 519 (1959).
3) J. physik. Chem. (russ.) **30**, 1852–54, 2051–56 (1956).
4) J. Polymer Sci. **36**, 21–33 (1959).
5) Kolloid-J. (russ.) **17**, 387–390 (1955).
6) J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. **60**, 753–75 (1957).

Buchbesprechungen

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von *H. Ulich*. 10.–11. Auflage von *W. Jost*-Göttingen. XV, 392 Seiten mit 107 Abb. (Darmstadt 1957, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 18,—.

Die Qualität von Text und Aufbau dieses bekannten Lehrbuches der physikalischen Chemie ist bereits vielerorts gewürdigt worden, so daß es angezeigt erscheint, einmal auf die zahlreichen kleinen Vorzüge hinzuweisen, deren Wert beim ständigen Gebrauch des Werkes als Wiederholungsbuch und auch als Informationsquelle sichtbar wird. Hierzu gehören z. B. die im Anschluß an jedes Kapitel gegebenen Übungsaufgaben und Schrifttumshinweise, Erklärungen von Fachausdrücken (S. 372), Notizen zur Biographie von Forschern, die wesentlich zur Entwicklung der physikalischen Chemie beigetragen haben (S. 368) und eine Tabelle zum Vergleich der von verschiedenen Autoren benutzten Formelzeichen der Thermodynamik.

Ein neues Kapitel über die Grundzüge der Quantenmechanik und die Probleme der chemischen Bindung vermittelt eine erste Einführung in diese Gebiete.

Hervorzuheben ist wieder die gute drucktechnische Ausstattung des Buches.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Einführung in die Silikatchemie. Von *K. S. Jewstropjew* und *N. A. Toropow*. Übersetzt von *W. Hinz*. XV, 328 Seiten mit 271 Abb. und 10 Tafeln (Berlin und Wiesbaden 1958, Verlag Technik und Bauverlag). Preis: geb. DM 27.—.

Das vorliegende Buch ist aus einer Übersetzung des Buches der Verff. „Chemie des Siliciums und die physikalische Chemie der Silikate" in die deutsche Sprache entstanden und soll als Hochschullehrbuch dienen. Wenn man bedenkt, daß sein Inhalt dem des Standardwerkes von *W. Eitel* (The Physical Chemistry of the Silicates), das fast 1600 Seiten umfaßt, sehr ähnlich ist, so erkennt man, daß das vorliegende Werk mit seinen rund 300 Seiten nur eine ganz knappe Darstellung des Gebietes sein kann, und daß sehr, sehr viel eigene Arbeit dazu gehört, tiefer einzudringen. Die 3 Hauptabschnitte: 1. Struktur und Eigenschaften von kristallinen Silikaten und Silikatgläsern (110 Seiten, enthält Kristallographie und die gesamte physikalische Chemie der Silikate), 2. Heterogene Gleichgewichte in Silikatsystemen (77 Seiten), 3. Spezielle Systeme (115 Seiten). Man muß anerkennen, daß das, was gesagt wird, dem neuesten Stand der Silikatwissenschaft entspricht (die neuen Arbeiten von *O. W. Flörke* über Cristobalit und Tridymit sind als Fußnote erwähnt), daß die Sprache klar und einfach ist und daß die Problematik theoretischer Erkenntnisse (z. B. bei der Konstitution der Gläser) nicht verschwiegen wird. Doch fällt es auf, daß wichtige Dinge unerwähnt bleiben. Obgleich das Brennverhalten des Kaolins besprochen wird, vermißt man ein Eingehen auf die Silikatsysteme mit flüchtigen Bestandteilen (Zeolithe), wie überhaupt das große Kapitel der Wasserbindung in Silikaten nicht behandelt wird. Die Ausdrücke Bildsamkeit, Plastizität, Thixotropie kommen nirgends vor, obgleich sie in der silikatischen Technik eine große Rolle spielen. Unerwähnt bleiben auch die Kolloidchemie der Silikate, die Rolle adsorbierter Kationen (z. B. beim Montmorillonit) u. a. m. Dennoch ist das Buch durch seine Klarheit und seine guten Abbildungen als eine recht brauchbare Einführung in dieses schwierige Wissensgebiet zu empfehlen, zumal die deutschsprachige Ausgabe des *Eitel*schen Werkes längst vergriffen ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Chemie des Holzes und der Zellulose. Von *A. S. Sergejewa*. Übersetzt von *H. Schwartz*-Tharandt. VIII, 143 Seiten mit 26 Abb. (Dresden und Leipzig 1959, Theodor Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 6,50.

Das Studium dieser kleinen aus dem Russischen übersetzten Schrift wird von den Bearbeitern der Übersetzung hauptsächlich den Studierenden der Hoch- und Fachschulen empfohlen. Sie versucht, in gedrängtester Form das Gebiet der Chemie des Holzes und der Zellulose nebst der Gewinnung von Zellstoffen, der Holzverzuckerung und der Holzdestillation zu erfassen, was eine sehr schwierige Aufgabe darstellt. Dabei stützt sie sich praktisch nur auf russische Literatur. Das Endergebnis ist in diesem Falle nicht befriedigend, und es finden sich viele Flüchtigkeiten neben Halbverstandenem und gar Falschem. Um nur einiges herauszugreifen: der Aufbau der Zellwand entspricht nicht dem auf S. 5 gegebenen Schema, es fehlt die eingehende Besprechung der Mikrofibrille, nicht alle libriformen Fasern besitzen eine dicke Zellwand (S. 9); die in Zahlentafel 17 (S. 31) mitangeführten Zahlen für den Gehalt von Hölzern an pentosanfreier Zellulose sind längst als falsch erkannt, bei der Diskussion der Zelluloseäther ist nicht klar erkenntlich, daß nur partiell verätherte Zellulose wasserlöslich ist, die wichtige CMC ist nicht besprochen, es fehlt eine Vorschrift zur Bestimmung der Holzzellulose mit Natriumchlorit, das auf S. 106 angeführte Schema des Lignins entspricht nicht den neuen Ergebnissen, es fehlt eine Vorschrift zur Bestimmung der Viskosität.

Im ganzen gesehen kann die Schrift wohl orientieren, sie sollte aber in der nächsten Auflage gründlich revidiert und auf den neuesten Stand gebracht werden, bevor sie den ihr zugedachten Zweck voll erfüllen kann. Auch Billiges muß richtig sein.

G. Jayme (Darmstadt)

Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch (Neuere Ergebnisse der Zellulose- und Stärkechemie). Herausgegeben von *J. Honeyman*-Manchester. VIII, 358 Seiten mit 107 Abb. (London 1959, Heywood & Company Ltd.). Preis: geb. 60 s.

14 englische Autoren legen in 12 Kapiteln eine Übersicht über letztlich erzielte Fortschritte in der Erforschung von Zellulose und Stärke vor. Im einzelnen werden abgehandelt: 1. Einführung in die Chemie der Kohlenhydrate; 2. Molekularstruktur von Zellulose und Stärke; 3. Der hydrolytische und oxydative Abbau der Zellulose; 4. Der alkalische Abbau von Zellulose und chemisch modifizierter Zellulose; 5. Die Kristallstruktur von Zellulose; 6. Die Feinstruktur von Zellulose; 7. Zellulosederivate; 8. Mechanische Eigenschaften von Zellulose und Zellulosederivaten; 9. Wassersorption von Zellulose und Stärke; 10. Der Polymerisationsgrad von Zellulose und Stärke; 11. Her-

stellung, Eigenschaften und Verwendung von Stärke; 12. Enzymatischer Aufbau und Abbau von Zellulose und Stärke.

Es scheint eine allgemeine Eigenschaft aller Fortschrittsberichte zu sein, daß nicht alles, was sie bringen, Fortschritt und daß mancher Fortschritt nicht erwähnt ist. So finden wir auch hier das Hauptgewicht auf englische Arbeiten gelegt; daneben kommen manche wichtige Ergebnisse aus Mitteleuropa zu kurz. Das drückt sich schon in den Literaturzitaten aus; im Einleitungskapitel z. B. stammen die neuesten deutschsprachigen Literaturangaben von 1940 mit einer Ausnahme von 1946. Nichtsdestoweniger aber muß gesagt werden, daß das behandelte Material ausgezeichnet zusammengefaßt und diskutiert wird, so daß fast immer eine gut lesbare und informative Übersicht geboten wird. Der Rezensent fand z. B. besonders die Kapitel über Zelluloseabbau sehr gehaltvoll, die hier gegebenen Besprechungen chemischer Theorien über Oxydationsvorgänge, Reaktionsfolgen usw. sind kaum anderswo in so übersichtlicher Weise zusammengestellt – daß sie nicht vollständig sind, liegt offenbar in der Natur des Buches. Ähnliches gilt für die anderen Kapitel. Um nur einige Beispiele aus Gebieten zu nennen, in denen der Rezensent selbst tätig ist, fiel etwa auf, daß im 5. Kapitel die neue Ansicht, wonach im Kristallgitter der Zellulose die stärksten Bindungen in (101) liegen, abgelehnt wird gegenüber der älteren Anschauung [stärkste Bindungen in (101)], was man allerdings damit zu erklären versucht ist, daß die Diskussion etwas einseitig geführt ist und starke Argumente für die neue Anschauung überhaupt nicht erwähnt werden. Im 6. Kapitel wird die Röntgenkleinwinkelstreuung – die immerhin erstmalig den anisotropen Querschnitt der Zellulose-Kristallite nachwies – nur kurz erwähnt; bei der Besprechung der Kleinwinkelinterferenzen bleiben die Arbeiten von *Hess-Kiessig* unerwähnt sowie die Bestätigung der Riesenperioden an Zellulose durch das Elektronenmikroskop. Im 8. Kapitel basiert die Diskussion der Deformationstheorie von *Kratky-Hermans* auf Arbeiten von 1939, so daß der Blättcheneffekt, der immerhin auch textiltechnisch einige Bedeutung hat, nicht erwähnt wird. Im 10. Kapitel erscheint die Abhandlung der osmotischen Methode etwas großzügig in Anbetracht der seit einigen Jahren bekannten und eifrig untersuchten Unzulänglichkeiten der Membran, auf die überhaupt nicht eingegangen wird. Ebenso erregt im gleichen Kapitel die Behauptung Skepsis, daß man durch Fraktionieren zu solcher Einheitlichkeit gelangen könnte, daß die Fraktionen „es rechtfertigen, die Grenzviskositätszahl zum Zahlenmittel-Polymerisationsgrad in Beziehung zu setzen" (S. 271). Dieser Kritik an Einzelheiten steht freilich eine ungleich größere Zahl von positiven Punkten gegenüber, die im einzelnen zu würdigen zu weit führen würde. Insbesondere dann, wenn englische Arbeiten referiert werden können, wird oft geradezu eine Meditation über den gegenwärtigen status quo eines Problems gegeben. So ist z. B. das 12. Kapitel eine wertvolle Übersicht über die Biochemie enzymatischer Kohlehydrat-Synthese und Degradation; ein Gebiet, das in ähnlichen Werken meist zu kurz kommt. Dazu ist das ganze Buch in dem typisch englischen frischen und gar nicht „gelehrten" Stil geschrieben, der auch vor scharfer Kritik nicht zurückschreckt und der dem Rezensenten für wissenschaftliche Arbeiten so angemessen scheint, daß er ihn nachzuahmen versuchte, was man vielleicht im kritischen Teil dieser Besprechung merken dürfte.

Alles in allem: Ein Buch, das man durchaus empfehlen kann. Es wird dem Zelluloseforscher manche Belehrung und vielerlei Anregung geben.

J. Schurz (Graz)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 5: **Fluor,** Ergänzungsband. XVIII, 258 Seiten mit 31 Abb. (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 150,—.

Der neue, *Otto Hahn* zum 80. Geburtstag gewidmete *Gmelin*band ergänzt den bereits 1926 erschienenen Hauptband und berücksichtigt die Forschungsergebnisse der Jahre 1926 bis Ende 1950. An Umfang übertrifft die neue Lieferung den Hauptband um das dreifache, und hierin kommt die intensive Forschung zum Ausdruck, die in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet der Fluorchemie einsetzte. Allerdings werden in diesem Ergänzungsband wegen der niedrigen Systemnummer des Fluors nur das Element selbst und seine Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff behandelt. so daß viele der interessantesten und neuerdings wichtig gewordenen Fluorverbindungen, wie etwa das Schwefeltetrafluorid, hier nicht berücksichtigt werden können.

Von den einzelnen Kapiteln zeigt der Abschnitt über die Geochemie des Fluors ein besonders starkes Anwachsen, denn im Zusammenhang mit Problemen der Zahnheilkunde sind zahlreiche neue Untersuchungen durchgeführt worden über den Fluorgehalt von Gesteinen, Mineralien und Gewässern sowie über die Verteilung des Fluors in der Biosphäre. Gering ist der Zuwachs beim Abschnitt „Mineralien", weil die neueren Arbeiten über das Calciumfluorid bereits im Band Calcium, Teil A, abgehandelt wurden. Besonders eingehend ist die Besprechung der physikalischen Eigenschaften des Fluors, des Fluorwasserstoffes und seiner Assoziation. In diesen Abschnitten sind wichtige Arbeiten bis einschließlich 1953 berücksichtigt worden. Von erheblichem allgemeinem Interesse ist ferner nicht nur die Besprechung der neueren technischen Anwendungen von Fluorverbindungen, sondern auch das Kapitel über die Einwirkung des wasserfreien Fluorwasserstoffes auf organische Verbindungen, die nicht nur zur Fluorierung, sondern auch zu Polymerisation, Kondensation und Cyklisierung führen kann. Wegen des eigenartigen Verhaltens des Fluorwasserstoffsystems ist der Abschnitt über den wasserfreien Fluorwasserstoff als Lösungsmittel besonders interessant.

Hinsichtlich der allgemeinen analytischen Methoden für Fluor wird auf die entsprechenden Kapitel des Handbuches der analytischen Chemie hingewiesen. Zu den dort gegebenen Informationen enthält jedoch der vorliegende Ergänzungsband eine sehr wertvolle Ergänzung in Gestalt eines 24 Seiten umfassenden Abschnittes, der die speziellen Methoden zum Fluornachweis und zur Fluorbestimmung in Mineralien, Bodenproben, im Wasser, in Pflanzenmaterial und in vielen technischen Produkten bespricht.

Zwei im Germanium- und Zirkon-Band probeweise eingeführte Neuerungen, ein zweisprachiges Inhaltsverzeichnis in Deutsch und Englisch und eine zusätzliche Gliederung des Textes durch englische Marginalien, wurden auch im Fluorband beibehalten und sollen nun in alle künftigen *Gmelin*-Lieferungen aufgenommen werden.

C. Mahr (Marburg/Lahn)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 15: **Silicium.** Teil C: Organische Siliciumverbindungen. XII, 501 Seiten mit 41 Abb. und 151 Tab. (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 281,—.

Als erster *Gmelin*-Band des wichtigen Elementes Silicium erscheint der Teil C, der die Forschungsergebnisse über die organischen Siliciumverbindungen enthält. Unter dieser Bezeichnung werden alle diejenigen Verbindungen des Siliciums zusammengefaßt, die mindestens *ein* organisches Radikal im Molekül besitzen, auch wenn sie, wie z. B. die Kieselsäureester, keine direkte Silicium-Kohlenstoff-Bindung enthalten. Nicht aufgenommen sind jedoch diejenigen Siliciumverbindungen, die aus einer ähnlichen Substanzformel heraus früher weitgehend als Siliciumanaloge von Kohlenstoffverbindungen aufgefaßt und daher häufig auch als „organische" Siliciumverbindungen bezeichnet wurden. Diese Verbindungen, wie etwa das „Silicoäthan" $H_3Si—SiH_3$ oder die sogenannte Silicooxalsäure, deren von der Kohlenstoffchemie hergeleiteten Analogiebezeichnungen vielfach ein völlig falsches Bild von der Struktur ergeben, sollen in dem noch herauszugebenden Band Silicium, Teil B, abgehandelt werden.

Da bereits mehr als 3000 Organosiliciumverbindungen bekannt sind, mußte für die Anordnung des Stoffes eine logische und möglichst übersichtliche Systematik geschaffen werden, die auf den ersten Seiten des vorliegenden Buches an Hand vieler Beispiele erläutert wird. Trotz der straffen Gliederung war es bei der Fülle des Materials nicht möglich, jede Verbindung wie sonst üblich im Text einzeln abzuhandeln. Dies ist hier nur bei den wichtigsten Vertretern der Fall. Zur Kürzung werden sonst nach beispielartigen Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der Haupttypen einer Klasse die physikalischen Eigenschaften in Tabellenform zusammengefaßt, und schließlich erscheint ein großer Teil der Verbindungen überhaupt nur in einer der zahlreichen und umfangreichen Tabellen, die dem Band ein besonderes Gesicht geben. Durch die Tabellen ist es nicht mehr möglich, eine gesuchte Verbindung allein aus dem bis ins einzelne aufgegliederten Inhaltsverzeichnis aufzufinden, wie es sonst bei den *Gmelin*-Bänden üblich ist. Der Verlag hat dem Band deshalb ein zweispaltiges 15 Seiten umfassendes Sachverzeichnis beigefügt, durch das man bestimmte Substanzen oder Substanzgruppen ohne Berücksichtigung der eingangs erläuterten Systematik auffinden kann. Daß hierbei auch Unvollkommenheiten auftreten, ist bei der Vielfalt der Benennungsmöglichkeiten wohl unvermeidlich. Zum Beispiel findet man im Sachverzeichnis neben „Aroxysilane" nur diejenige Seitenzahl angegeben, auf der dieser Begriff zum ersten Mal erscheint. dagegen fehlt ein Hinweis auf die weit davon entfernten, viel wichtigeren 10 Seiten, auf denen diese Körperklasse, übrigens unter der gleichen Seitenüberschrift, eingehend behandelt wird. Unter „Phenoxysilane" findet man hingegen mit einem guten Dutzend Zitate alle in Betracht kommenden Stellen aufgeführt. Trotz solcher Ungleichmäßigkeiten kann jedoch das Sachverzeichnis als sehr willkommene Hilfe für das Zurechtfinden auf diesem nicht sehr übersichtlichen Gebiet begrüßt werden. Das neuerdings allen *Gmelin*-Bänden beigegebene englische Inhaltsverzeichnis fehlt noch bei dieser Lieferung, doch dienen englische Marginalien im Text nicht nur dem ausländischen Benutzer, sondern sie erleichtern auch dem deutschen Leser das Verständnis der englisch-amerikanischen Fachausdrücke.

Auf Einzelheiten des Inhaltes einzugehen ist im Rahmen einer kurzen Besprechung unangebracht und erübrigt sich bei dem hohen Standard der *Gmelin*-Dokumentation, doch sei ausdrücklich noch auf das letzte Fünftel des Bandes hingewiesen, in dem die Silicone abgehandelt werden. Über Darstellung, Aufbau und chemische Reaktionsweisen dieser Stoffgruppe wird ebenso ausführlich berichtet wie über die physikalischen Daten, die Verarbeitung und Verwendung der einzelnen Produkte. Diese Kapitel machen den neuen Band über die Zahl der regelmäßigen *Gmelin*-Bezieher hinaus für einen weiten Benutzerkreis unentbehrlich. In Anbetracht der überaus vielseitigen Anwendungen der Silicone bis in das tägliche Leben hinein ist das Fehlen eines Abschnittes über das physiologische Verhalten der Siliciumorganischen Verbindungen und speziell der Silicone sehr zu bedauern. Hier scheint dem Referenten eine Ergänzung dringend notwendig, die nach einer Privatmitteilung des Herausgebers in den noch zu erwartenden Siliciumlieferungen nachgeholt werden soll. Wegen der Aktualität des ganzen Gebietes ist die Literatur über das offizielle Schlußdatum der 8. *Gmelin*-Auflage hinaus bis Ende 1953 berücksichtigt worden, doch finden sich auch zahlreiche neuere Zitate, die in einzelnen Fällen noch Arbeiten aus dem Jahre 1957 erfassen. *C. Mahr* (Marburg/Lahn)

Methoden zur Messung der enzymatischen Amylolyse. Von *H. Wildner* und *G. Wildner*-Kulmbach. XVI, 432 Seiten mit 33 Abb. (Nürnberg 1959, Verlag Hans Carl). Preis: geb. DM 35,—.

Die Autoren haben in dem vorliegenden Buch an Hand der Literatur eine große Anzahl Methoden zur Bestimmung der enzymatischen Amylolyse nach einheitlichen Gesichtspunkten dargestellt. – Zuerst werden alle diejenigen Verfahren zusammengefaßt, bei denen die Wirkungsweise der Amylase auf Grund von physiko-chemischen Änderungen der Stärke bestimmt werden. Es handelt sich dabei um ca. 100 Methoden, die zur besseren Übersicht in fünf Gruppen unterteilt wurden: 1. Methoden, die auf der stärkeverflüssigenden Kraft der Amylase beruhen; 2. Methoden, bei denen die Viskositätsabnahme von Stärkekleister bestimmt wird; 3. Methoden, in denen die Trübungsaufhellung von Glycogen bzw. Stärkelösung herangezogen wird; 4. Methoden, wobei der Stärkeabbau mit der Jodreaktion verfolgt wird, und 5. Methoden, die auf der Ermittlung der Volumen- oder Gewichtsabnahme der Stärke beruhen. In einem zweiten Abschnitt findet man Verfahren, bei denen die Amylasewirkung mittels der entstehenden Abbauprodukte untersucht wird. Hierbei handelt es sich um etwa 60 Methoden, bei denen 1. die freigesetzten und reduzierenden Gruppen quantitativ erfaßt und 2. die Stärkeabbauprodukte biologisch bestimmt werden. In diesem Rahmen sind die bekanntesten – seit etwa 1850 ausgearbeiteten – Methoden aufgenommen worden. Dabei wurden die bedeutendsten Methoden vollständig wiedergegeben, so daß die Bestimmungen ohne weiteres nach dem Buch nachgearbeitet werden können.

Die vorliegende Darstellung verfolgt im wesentlichen praktische Zwecke. Eine kritische Wertung der einzelnen Verfahren ist daher unterblieben. Das Buch wird jedem, der auf diesem Fachgebiet arbeitet, einen guten und wohl auch vollständigen Überblick über die Veränderungen und Verbesse-

rungen der Methodik der enzymatischen Amylolyse verschaffen. Zugleich wird es aber auch demjenigen, der sich zum ersten Mal mit der Amylolyse befassen muß, eine gute Zusammenfassung der heute üblichen Methoden darbieten. *W. Stamm* (Basel)

Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Von *R. Griessbach*-Wolfen. XIV, 450 Seiten mit 164 Abb. (Berlin 1957, Akademie-Verlag). Preis: geb. DM 58,—.

Bisher hat es in deutscher Sprache keine Monographie über die für Wissenschaft und Technik so überaus wichtigen Ionenaustauscher gegeben. Schon aus diesem Grunde ist die Herausgabe des Buches außerordentlich begrüßenswert. Durch die Erfahrung des Autors, der die Entwicklung der Austauscher von ihrem Beginn mitgemacht hat, ist ein Werk entstanden, das in aller Breite die damit zusammenhängenden Fragen behandelt, wobei reichlich Literatur herangezogen worden ist, deren Einzelergebnisse in vielen Tabellen und Diagrammen dargestellt werden.

Nach einem Überblick werden im einzelnen die Herstellung künstlicher Austauscher, die Gesetzmäßigkeiten des Ionenaustauschs, Ionenaustauschermembranen, besondere Verhältnisse und Anomalien der Austauscher und der Substrate, wie auch Effekte, wie die der Molekülsiebe und der Katalyse, behandelt. Dankenswert sind die Aufführung der im Anhang I erörterten Methoden zur Erzeugung selektiver Wirkungen beim Ionenaustausch und – was für die Praxis bedeutsam ist – die im Anhang II zusammengestellten Prüf- und Testverfahren synthetischer Austauschharze. Im allgemeinen dürfte das Buch mehr den Praktiker ansprechen, der nach einer Erweiterung und Vertiefung seiner Kenntnisse verlangt und vor allem eine übersichtliche Darstellung zur Hand haben möchte, die ihn auch mit ferner liegenden Problemen vertraut machen kann.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptions-Analyse. Von *K. Sagel*-Frankfurt a. M. (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Band IX) VII, 135 Seiten mit 32 Abb., 35 Tab. und 6 Tafeln (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1959, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 27,—.

Die Methode, mit Hilfe der Röntgenspektralanalyse die Elemente einer Substanz zu bestimmen, ist schon alt, aber sie hat sich wegen mancher Schwierigkeiten nicht sehr eingebürgert, während die lichtoptische Spektralanalyse sehr vervollkommnet worden ist. In den letzten Jahren aber hat die Röntgenspektralanalyse einen neuen Impuls erhalten, speziell durch die Schaffung von vervollkommneten Apparaturen für die röntgenographische Fluoreszenz-Spektralanalyse. Diese jetzt leicht zu handhabende Art der Emissionsanalyse hat insbesondere dadurch, daß der Strahlengang evakuierbar gemacht worden ist, ihren Anwendungsbereich auch auf den Nachweis leichter Elemente ausdehnen können. Es ist neuerdings möglich, alle Elemente ab Atomnummer 12 zu erfassen, so daß die Anwendung dieser Analysenmethode noch erheblich zunehmen wird. Es ist daher sehr erfreulich, daß ein einschlägiges Tabellenwerk in Deutschland gerade jetzt erscheint.

Das dauerhaft gebundene Buch beginnt mit einem 36 Seiten umfassenden einführenden und willkommenen Text, an den sich das Tabellenwerk anschließt. Alles für die Analyse notwendige Zahlenmaterial ist angegeben.

Für den praktischen Gebrauch muß vor allem, je nach dem benutzten Analysatorkristall, eine der Tab. 16–27 und dann die Tab. 31 benutzt werden. In Tab. 16–27 findet die Zuordnung der Wellenlänge zum beobachteten Glanzwinkel Θ statt. Mit den modernen Goniometern mißt man aber direkt den doppelten Glanzwinkel $2\,\Theta$ in Graden und Zehntelgraden, nicht in Winkelminuten. Es wäre daher wünschenswert, wenn die Tab. 16–27 dies berücksichtigt hätten. In Tab. 31 wird dann aus der Wellenlänge der Spektrallinie auf das Element geschlossen. Diese beiden analytisch häufigsten Schritte könnte man auch in einer einzigen Tabelle vereinigen, wie dies z. B. das von den *Philips*-Werken mitgelieferte Merkblatt oder das Tabellenwerk von *M. C. Powers* (New York 1957) zeigen. In den Tafeln I bis IV hat *Sagel* für jeden Analysatorkristall einen nützlichen graphischen Überblick über die ungefähre Lage der Spektrallinien der Elemente gegeben; der Benutzer möge beachten, daß Θ, nicht $2\,\Theta$, angegeben ist.

H. G. F. Winkler (Marburg/Lahn)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Czech, J.-Hamburg: **Oszillografen-Meßtechnik. Grundlagen und Anwendungen moderner Elektronenstrahl-Oszillografen.** 684 Seiten mit 636 Abbildungen und 17 Tabellen (Berlin 1959, Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik GmbH). Preis: Ganzl. DM 36,—.

Davies, Robert-Warren (Michigan): **Friction and Wear (Symposion held at the General Motors Research Laboratories).** 191 Seiten mit 120 Abbildungen und 13 Tabellen (Amsterdam 1959, Elsevier Publishing Company). Preis: geb. hfl 19.00.

Fuoss, Raymond M. und *Filippo Accascina*: **Electrolytic Conductance.** 279 Seiten mit 26 Abbildungen und 8 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 8.00.

Herzfeld, Karl, F. und *Theodore A. Litovitz*-Washington: **Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves.** XVIII, 535 Seiten mit 34 Abbildungen und 90 Tabellen (New York 1959, Academic Press. Inc.). Preis: geb. $ 14.50.

Rassweiler, Gerald M. und *William L. Grube*-Warren (Michigan): **Internal Stresses and Fatigue in Metals (Symposium held at the General Motors Research Laboratories).** X, 451 Seiten mit 271 Abbildungen und 11 Tabellen (Amsterdam 1959, Elsevier Publishing Company). Preis: hfl 37.50

Reimer, Ludwig-Münster/Westf.: **Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden.** VIII, 300 Seiten mit 135 Abbildungen und 20 Bildtafeln (Berlin 1959, Springer-Verlag). Preis: Ganzl. DM 58,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Walter, H. (Astronom. Inst. d. Univ. Tübingen). **Streulichtintensität großer sphärischer Partikel. 2. Mitt.** (Optik **16**, 401–408, 1959.)

Unter Einsatz eines elektronischen Rechenautomaten wurde das an kugelförmigen Teilchen gestreute Licht im Streuwinkelbereich zwischen 0° und 180° unter besonderer Berücksichtigung der Rückwärtsstreuung für Teilchen mit dem Brechungsindex 1,33 und Werten von α (Teilchen-

umfang geteilt durch die Wellenlänge des Lichtes) = 10, 15, ... 95, 100, 110 ... 200, 250, 300, 350, 400 berechnet. Die tabellierten Intensitätsfunktionen erlauben die Diskussion des Verlaufs der Streufunktion für einen weiten Bereich des Teilchenradius. Sie bilden die Voraussetzung zur theoretischen Behandlung von Streulichtphänomenen in der Atmosphäre und im interplanetaren Raum. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Dusek, H. (Inst. f. theoret. Physik der TH. Wien, Österreich). **Über die elektronenoptische Abbildung durch Orthogonalsysteme unter Verwendung eines neuen Modellfeldes mit streng angebbaren Paraxialbahnen.** (Optik **16**, 419–445, 1959.)

Eine strenge Lösung des Orthogonalsystems der Differentialgleichungen für die paraxialen Elektronenbahnen bei gerader Achse wird für nichtrotationssymmetrische Felder angegeben. Die Abbildungseigenschaften eines Orthogonalsystems und die Asymptotenabbildung durch beliebig viele Orthogonalsysteme werden untersucht. Näher eingegangen wird auf die zweistufige Abbildung; die Möglichkeit der elektrischen Korrektur mechanischer Justierungsfehler, sowie der Vereinigung von Stigmator und Projektiv wird ebenfalls behandelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kawski, A. (I. Physik. Inst. d. TH. Gdansk, Polen). **Zur Messung des Polarisationsgrades mit Hilfe eines kompensierenden Glasplattensatzes. 3. Mitt.** (Optik **16**, 412–418, 1959.)

Die Formeln für 2, 3 und 4 Glasplatten, die nur die inneren Reflexionen berücksichtigen, werden auf den Fall der Lichtabsorption in den Platten verallgemeinert. Die Diskussion behandelt ihre Anwendung zur Messung des Polarisationsgrades von Lichtwellen nach der photoelektrischen Methode von *Tumerman-Wille-Spektorow*. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Pfleiderer, J. (Astronom. Inst. d. Univ. Tübingen). **Streulichtintensität großer sphärischer Partikel. 3. Mitt.** (Optik **16**, 409–418, 1959.)

In Ergänzung der Berechnungen von *H. Walter* (Optik **16**, 401, 1959) über die Intensität des an sphärischen Partikeln gestreuten Lichtes für Teilchen mit dem Brechungsindex 1,33 wurden die Streuintensitäten für Werte von α (Umfang des Teilchens geteilt durch die Wellenlänge des Lichtes) = 85, 90, 95, 100, 110 ..., 200, 250, 300, 350, 400 und für die Streuwinkel ϑ_0 (gegen die Richtung des ungestreuten Lichtes) = 10°, 20°, ..., 80°, 100°, 110°, ..., 140° berechnet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Khalafalla, S. E., A. M. Shams el Din u. *S. A. Marei* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Cairo, Vereinigte Arabische Republik). **Untersuchungen über polarographische Maxima. I. Konzentration der das Maximum unterdrückenden Verbindungen hinsichtlich ihres Vermögens zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung.** (Rec. Trav. Chim. **78**, 513 bis 522, 1959.)

Polarographische Maxima wurden vom Gesichtspunkte der Elektrokapillarkurven aus untersucht, die bei sukzessiver Zugabe einer das Maximum unterdrückenden Substanz entstanden. Dabei konnte eine interessante Übereinstimmung zwischen der minimalen Konzentration dieser Substanz, die genügt, um das polarographische Maximum vollständig zum Verschwinden zu bringen, und dem Punkte der stärksten negativen Steigung der Kurve, die die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die polarographischen Maxima verschwinden, wenn die Konzentration des Reduktors in der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Lösung ihren maximalen Wert erreicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cremer, E. (Physik.-chem. Inst. d. Univ. Innsbruck, Österreich). **Zur Gasadsorptions-Chromatographie.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 345–349, 1959.)

Nach Behandlung der Grundlagen der „Gasadsorptions-Chromatographie" werden Versuche über die Chromatographie von CO und CO_2 in Säulen von aktiver Kohle und Kieselsäure beschrieben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Könnecke, H.-J. (Inst. f. Verfahrenstechn. d. organ. Chem., Leipzig). **Über die Koexistenzzeit von Flüssigkeitstropfen an Phasengrenzflächen.** (Z. physik. Chem. **211**, 208–225, 1959.)

Der Einfluß von Temperatur, Grenzflächenspannung und Konzentration auf die Koexistenzzeit von Tropfen konstanter Größe (Hexan, Benzol) an der Phasengrenzfläche Kohlenwasserstoff/Glykole (Mono-, Di- und Triäthylenglykol) wurde verfolgt. Es zeigte sich, daß die zeitliche Abhängigkeit der Tropfenauflösung nach einer angegebenen Exponentialgleichung erfolgt, die neben den Versuchsparametern noch dem Gemisch zugeordnete Konstanten enthält. Die Flüssigkeitsfilmstärke an der Phasengrenzfläche bei der Zeit maximaler Tropfenstabilität beträgt 1,8 bis 2,4 · 10^{-4} cm bei Berechnung nach einer von *Gillespie* abgeleiteten Gleichung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mossé, J. (Station Centrale de Physiologie Végétale, C. V. R. A., Versailles, Frankreich). **Systeme: Makromolekül / Lösungsmittel / Nichtlösungsmittel. 1. Untersuchung der Entmischung und Vergleich mit ternären Systemen. Ausdehnung des Löslichkeitsbegriffes auf Gemische.** (J. Chim. Phys. **56**, 461–468, 1959.)

In derjenigen Zone, wo die Systeme aus Makromolekül/Lösungsmittel/Nichtlösungsmittel sich in zwei Phasen trennen (durch Koacervation oder Fällung), wurden die Zusammensetzungen der Phasen im Gleichgewicht in ein Dreieckskoordinaten-Diagramm eingetragen, deren Elemente mit denjenigen für klassische ternäre Systeme verglichen werden. Es wird eine quantitative Definition für die Löslichkeit der Makromolekeln, soweit es sich um polydisperse Gemische handelt, vorgeschlagen, deren Brauchbarkeit durch eine Schar von Verbindungslinien demonstriert wird, zwischen denen die Löslichkeitskurven liegen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Nakagaki, M. u. *M. Heller* (Dept. of Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Theoretische Untersuchungen über die Lichtstreuung von kugelförmigen Kolloiden. 6. Rückwärtsstreuung.** (J. Chem. Phys. **30**, 783–786, 1959.)

Die Lichtstreuung nichtabsorbierender kugelförmiger Kolloide in der Richtung gegen den einfallenden Primärstrahl (Rückwärtsrichtung) wurde auf der Basis der *Mie*-Theorie untersucht. Die betrachteten Parameter sind: α = 0,2 bis 15,2

und $m = 1{,}20$. Die erhaltenen Daten werden mit denen verglichen, die sich aus der *Rayleigh-Gans-Debye*-Gleichung ergeben. Eine einfache Gleichung wird abgeleitet, durch die die α-Werte bei maximaler und minimaler Streuung sich in hinreichender Näherung berechnen lassen. Daten für die „extreme Dissymmetrie" – i_0/i_{180} – sind angegeben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nazarian, G. M. (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Theorie des Übergangszustandes in der Ultrazentrifuge.** (J. Phys. Chem. **62**, 1607–1608, 1958.)
Zur Prüfung der Berechtigung für die Anwendung der Lösung von *Mason* u. *Weaver* (Physic. Rev. **23**, 412, 1924) für die Sedimentation im Schwerefeld an Stelle der Lösungen von *Archibald* für die Differentialgleichung der Sedimentation in der Ultrazentrifuge, wurde letztere mit Hilfe einer Störungsrechnung gelöst, die in 0. Ordnung auf das Resultat von *Mason* u. *Weaver* führt. Eine Methode zur graphischen Ermittlung der Diffusionskonstanten aus den experimentellen Daten der Sedimentationsgeschwindigkeit zu verschiedenen Zeitpunkten wird angegeben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sears, G. W. (General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y., USA). **Zweidimensionale Kernbildung in nichtkohärenten Schichten.** (J. Chem. Phys. **31**, 157–158, 1959).
Die Kinetik der Kernbildung in nichtkohärenten Schichten auf einem Kristall-Grundgitter wird diskutiert. Die Ergebnisse werden auf den Fall des Wachstums eines idealen Kristalles angewandt. Es ergibt sich, daß dann die größte Wahrscheinlichkeit für das Ausbilden eines idealen Kristalles vorliegt, wenn das Wachstum von einer Mutterphase ausgeht, im Kontakt mit der die entsprechende Randenergie für die zweidimensionale Kernbildung am geringsten ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Steidl, H. (Inst. f. Chemie-Ingenieurwesen, TH f. Chemie, Praha, ČSR). **Beitrag zur Kenntnis des Rührens. 4. Auflösungsgeschwindigkeit einer polydispersen, festen, aufgewirbelten Phase in einer Flüssigkeit. Aufstellung einer Geschwindigkeitsrelation für den Fall eines isothermischen, diskontinuierlichen Ablaufs ohne Kristallzerfall.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Comm. **24**, 1757–1769, 1959.)
Eine nichtlineare Differential-Integralgleichung zur Beschreibung des Auflösungsvorgangs unter den betrachteten experimentellen Bedingungen wird aufgestellt. Ihre Gültigkeit erstreckt sich sowohl auf das Zeitintervall, in dem die anfängliche Kornzahl erhalten bleibt, wie auch auf den Fall, wenn nach und nach die Körner, von den kleinsten angefangen, zu verschwinden beginnen. Eine implizite, wie auch eine Näherungslösung in expliziter Form werden angegeben. Die Beschreibung benützt *Stieltjes*-Integrale, die von der Summenfunktion für die Verteilung der charakteristischen Korndimension des aufzulösenden Stoffes ausgehen. Die erhaltenen Ausdrücke eignen sich für kinetische Untersuchungen der Auflösung polydisperser fester Stoffe in Flüssigkeiten bzw. analoger heterogener Reaktionen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Weber, J. (Inst. f. physik. Chem., Tschechoslowakische Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Polarographische Momentanströme. 1. Diffusionsbedingte und durch einen langsamen Elektrodenvorgang bedingte Ströme.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1424–1435, 1959.)
Die Ausdrücke für den momentanen polarographischen Strom, der allein durch sphärische Diffusion des Depolarisators zur wachsenden Tropfelektrode bedingt ist, und für den Strom, der die Folge einer langsamen Elektrodenreaktion ist, werden diskutiert. Dabei wird gezeigt, daß bei von durch Reduktion von Amalgam sich bildenden Depolarisatoren gelieferten Diffusionsströmen die Stromwerte bei negativeren Potentialen, als dem Redox-Normalpotential entspricht, durch die Korrektur für die sphärische Diffusion erhöht, bei positiveren Potentialen dagegen erniedrigt werden. Die Korrekturen für die Diffusionsströme von nichtamalgambildenden Depolarisatoren sind praktisch potentialunabhängig. Bei langsamen Elektrodenvorgängen ist der Zeitverlauf des Depolarisationsstromes vom Potential abhängig. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Weber, J. (Inst. f. physik. Chem., Tschechoslov. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Polarographische Ströme bei periodisch geänderter Spannung. 2. Theorie des Stromes bei Regenerierung des Depolarisators durch eine chemische Reaktion in der Lösung.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1770–1782, 1959).
Die Gleichungen für den momentanen Strom werden abgeleitet, der einer Elektrodenreaktion entspricht, deren Produkt durch eine chemische Reaktion in der Lösung zum ursprünglichen Depolarisator regeneriert wird. Die Berechnung betrifft die Depolarisationsströme eines ideal reversiblen Redoxsystems und wurde für die flache Elektrode, für die stationäre Kugelelektrode und für die wachsende Tropfelektrode bei beliebigem Zeitverlauf des angelegten Potentials durchgeführt. Die allgemeinen Ausdrücke wurden für einen periodischen rechteckigen Potentialverlauf spezialisiert. Die Form der Zeitabhängigkeit des momentanen Stromes wird für einige einfachere Fälle gezeigt. Der momentane und mittlere Strom nach Einstellung des stationären Zustandes wurden berechnet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Dobiás, (Lab. f. anorg. Chem., Tschechoslov. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Einfluß der Temperatur der Sammlerlösung auf die Geschwindigkeit der Flotation von Fluorit.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1444–1450, 1959.)
In Lösungen von ε-Cyclohexenylcapronsäure, N-Cetylpyridiniumbromid und oxydiertem Petroleum wurde die Geschwindigkeit der Flotation von Fluorit bei verschiedenen Temperaturen und konstantem p_H-Wert untersucht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Richardson, E. (Dept. of Chem., College of Further Education, Whitehaven, Cumberland, Großbritannien). **Einige Untersuchungen über Quarzstaub und Kieselsäure. 1. Der Einfluß ausgewählter Polyhydroxy-Verbindungen und Aminosäuren auf die Polymerisation der Kieselsäure und die Löslichkeit von SiO_2.** (J. Appl. Chem. **9**, 371–378, 1959.)
Untersucht wurde der Einfluß ausgewählter Polyhydroxyverbindungen und Aminosäuren auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Kieselsäure und die Gleichgewichtskonzentration von mit Ammoniummolybdat reagierender Kieselsäure (d. h. solchen Kieselsäuren, die mit Ammoniummolybdatlösung beim optimalen p_H-Wert innerhalb 10 Minuten vollständig reagieren) bei verschiedener

p_H-Werten. Gleichfalls wurde der Einfluß der gleichen Substanzen auf die Löslichkeit der verschiedenen Formen von SiO_2 geprüft. Die Löslichkeit von reinem Quarz wird durch Polyhydroxyverbindungen kaum verändert, doch wird sie bei verschiedenen Sanden geringer. Aminosäuren unterdrücken die Löslichkeit in beiden Fällen. Die Ursachen für diese Erscheinungen werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carson, A. W., T. B. Flanagan und *F. A. Lewis* (Chemistry Dept., Univ. of Belfast, Nordirland). **Elektrischer Widerstand in saurer Lösung von Wasserstoff enthaltendem Palladium und Palladiumlegierungen.** (Naturwiss. **46**, 374–375, 1959.)

Bei verschiedenen Stromstärken wurden die Widerstände wasserstoffgesättigter Pd-haltiger Drähte gemessen. Die Verschiebung des Widerstandes ist mit dem Übergang eines Teils der H^+ im umgebenden Elektrolyten aus dem positiven in den negativen Bereich des Drahtes verknüpft.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Thilo, E. (Inst. f. anorg. Chem. d. Dtsch. Akad. d. Wiss., Berlin-Adlershof). **Die kondensierten Phosphate.** (Naturwiss. **46**, 367–373, 1959.)

Nach kurzen begrifflichen Darlegungen teilt der Bericht die Stoffklasse nach ihren chemischen Eigenschaften in Meta-, Poly- und vernetzte Phosphate, betrachtet die Bildungsweise aller und vergleicht Chromatogramme von bei thermischer Entwässerung von Monophosphorsäure gebildeten Polyphosphorsäuregemischen, behandelt für jede der drei Gruppen die Eigenschaften und schließt mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Organische Chemie

Topchiev, A. V., B. A. Krentsel, A. I. Perelman u. *K. G. Miesserov* (Akademija Nauk S.S.S.R. Leninskij Prospekt 14, Moskau, USSR.). **Zur Frage der Anwendung von Chromoxyd- und Molybdänoxydkatalysatoren bei der Darstellung kristalliner Poly-α-olefine.** (J. Polymer Sci. **34**, 129–137, 1959.)

Es werden experimentelle Ergebnisse vorgelegt, um die Abhängigkeit der Polymerisationswirksamkeit von Chromoxydkatalysatoren von der Darstellungsmethode zu zeigen. Die bei dem beschriebenen Polymerisationsprozeß erhaltenen Polyäthylen und Polypropylen erwiesen sich als qualitativ hochwertiges Material. Außer Chromoxydkatalysatoren wurden auch Molybdänoxydkatalysatoren mit Lithiumhydridzusatz untersucht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Boag, J. W. u. *A. Müller* (Res. Unit. in Radiobiol., Mount Vernon Hosp., Northwood, Middlesex, Großbritannien). **Veränderungen im Elektronenspinresonanzspektrum des Glycins mit ansteigenden Strahlendosen.** (Nature **183**, 831,1959.)

Das Elektronenspinresonanzspektrum (Mikrowellenabsorption in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes) von Glycin wurde bei Bestrahlung der Proben an der Luft mit Elektronendosen von 20, 50, 100 und 200 Mrad aus einem 1,5 MeV-Linearbeschleuniger aufgenommen. Mit steigender Strahlendosis nahm dabei die Strukturierung des Kurvenbildes ab, das bei 200 Mrad nur noch eine breite Spitze zeigte, während bei 20 Mrad noch 5 Spitzen auftraten. Gelatine, die Glycinpeptide enthält, ergibt im gleichen Dosisbereich stets das gleiche Diagramm mit 2 Spitzen. Der mögliche Zusammenhang zwischen den Spektren von Glycin und Gelatine wird kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davis, A. C. u. *R. F. Hunter* (Res. and Development Dept., Bakelite Ltd., Tyseley, Birmingham, Großbritannien). **Die Polymerisation von Acetylenderivaten. 2. Polymerisation von Pentenyl-Hexenynyl- und Pentadienyl-Estern dibasischer Säuren.** (J. Appl. Chem. **9**, 364–367, 1959.)

Dipent-4-en-2-yn-1-yl-phthalat erfährt bereits eine Polymerisation im Rohzustand, ebenso bei der Destillation im Hochvakuum wegen seiner großen thermischen Instabilität. Der entsprechende Ester der Adipinsäure zeigte jedoch eine verstärkte Stabilität und ergab ein dichtes (unlösliches) schwer schmelzbares Polymer beim Erhitzen mit Diazo-Aminobenzol als Reaktionsauslöser. Der entsprechende Terephthalester hat einen höheren Schmelzpunkt, zeigt jedoch Tendenz zur Polymerisation bei Raumtemperatur. Der Einfluß partieller Reduktion der konjugierten Zweifachbindung der Vinylacetylen-Reste in den beiden letzteren Estern wurde durch Herstellung der entsprechenden Derivate des Penta:2-4-dien-1-ol untersucht. Die Eigenschaften dieser Ester waren denen der Acetylenverbindungen ziemlich ähnlich. Erfolglos blieben Polymerisationsversuche im Falle des *n*-Butylallylacetylens und des Diallyacetylens durch Erhitzen mit Diazoaminobenzol- und Benzoylperoxyd als Reaktionsauslöser.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davies, R. V., J. Kennedy, E. S. Lane u. *J. L. Williams* (Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Berks., Großbritannien). **Synthesen von Metallkomplexe bildenden Polymeren. 4. Polymere mit Gehalt an verschiedenen funktionellen Gruppen.** (J. Appl. Chem. **9**, 368–371, 1959.)

Eine Reihe von zur komplexen Bindung von Metallen geeigneten Polymeren wurden hergestellt, die die Funktionen folgender Substanzen zeigten: 8-Hydroxychinolin, Kojisäure, o-Hydroxyphenylarsonsäure und Salicylsäure. Das starke Komplexbildungsvermögen dieser Substanzen konnte experimentell demonstriert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davison, W. H. T., S. H. Pinner u. *R. Worrall* (Tube Investments Res. Labs., Cambridge, Großbritannien). **Die strahleninduzierte Polymerisation von Isobuten.** (Proc. Roy. Soc. **A 252**, 187–196, 1959.)

Wird Isobuten energiereicher Strahlung ausgesetzt, so polymerisiert es bereits bei niedrigen Temperaturen. Das dabei entstehende hochmolekulare Polymer entspricht in allen seinen Eigenschaften dem normalen Polyisobuten. Der Anteil des pro Strahlendosis-Einheit umgewandelten Monomers ist von der Intensität der Strahlung unabhängig und nimmt bei Temperaturerniedrigung zu. Die Polymerisationsreaktion wird durch Di-Isobuten inhibiert, das ebenso die normale Ionenpolymerisation zum Stillstand bringt. Als Inhibitoren wirken ebenso Sauerstoff und Benzochinon, die normalerweise die Polymerisation über freie Radikale, jedoch nicht die Ionenpolymerisation, inhibieren. Tetrachlorkohlenstoff ist nur von geringem Einfluß auf die strahleninduzierte Polymerisation, ebenso auf den Polymerisationsgrad des Produktes. Die Reaktion ist stark oberflächenempfindlich und kann teilweise heterogen verlaufen.

Es ergeben sich starke Hinweise auf einen Carbonium-Ionen-Fortpflanzungsmechanismus für den Aufbau der Polymerenkette, der durch die aus dem Isobuten gebildeten primären Ionenradikale oder durch die beim Zerfall der Ionenradikale gebildeten Carboniumionen ausgelöst werden kann.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hanafusa, H. u. *S. Akabori* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Polymerisation von Aminoacetonitril.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 626–630, 1959.)

Das Sulfat des Aminoacetonitrils konnte durch Erhitzung mit Kaolin und/oder saurem Ton bei 120° bis etwa 140° im Laufe von 5 Stunden zur Polymerisation gebracht werden. Im Extrakt und dem partiellen Hydrolysat des Reaktionsproduktes konnte durch Papier- und Säulen-Chromatographie die Gegenwart von Glycyl-Glycin und von Glycyl-Diglycin nachgewiesen werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Löwenberg, P. (Inst. de Quimica, Escola de Engenharia, Univ. de Rio Grande do Sul, Pôrto Alegre, Brasilien). **Molekularsiebe in der organischen Chemie.** (J. Appl. Chem. **9**, 417–420, 1959.)

Die Einsatzmöglichkeiten von Molekularsieben in der organischen Analyse und Synthese wurden untersucht und die kritischen Dimensionen einzelner organischer Verbindungen berechnet. Demnach scheinen sich für dieses neue Arbeitsmittel vielversprechende Anwendungsbereiche in Labor und Industrie zu eröffnen, besonders auf dem Gebiete der Trennung von Gemischen und als Reagensträger. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Watanabe, A. (Inst. of Polytechnics, Osaka City Univ., Minami-ogi-mach, Kita-ku, Osaka, Japan). **Die durch Farbstoffe sensibilisierte Photopolymerisation von Vinylverbindungen. Polymerisation von Styrol durch Cyanin-Farbstoffe.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 557–564, 1959.)

Die Photopolymerisation von Styrol durch Cyanin-Farbstoffe wurde eingehend untersucht. Dabei konnte erneut bestätigt werden, daß allein die Auslösung der Reaktionskette durch die direkte Wechselwirkung zwischen dem angeregten Farbstoff und dem Styrolmolekül beschleunigt wird. Die Aktivierungsenergien für den photo-chemischen Startprozeß wurden experimentell für die Jodid-, Bromid- und Chloridform der Farbstoffe bestimmt. Es zeigte sich, daß im allgemeinen die Aktivierungsenergie von der Art des Halogenions abhängt, woraus auf eine entscheidende Rolle des Halogenions bei der Reaktion geschlossen wird. Es ergab sich die allgemeine Tendenz zur Verminderung der Aktivierungsenergie mit der Verschiebung des Adsorptionsmaximums der Farbstoffe zu kürzeren Wellenlängen. Ein einleuchtendes Schema für die Startreaktion wird angegeben, bei der ein Elektronenübergang von X^- zu D^+ in den Aktivierungsprozeß eingeschlossen ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Seifert, H. (Mineral.-petrolog. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Über die orientierte Aufwachsung von Oligopeptiden auf Quarzoberflächen.** (Naturwiss. **46**, 261, 1959.)

Die angestellten Epitaxieteste in vitro mit Di-, Tri- und Tetrapeptiden unter starker Annäherung an biologische Verhältnisse stützen die Matrizentheorie. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Antweiler, H. (Silikoseforschungsabt. d. Rheinpreußen A.G., Homberg/Niederrh.). **Verstärkte Antikörperreaktion durch vorausgehende Adsorption des erhitzten Antigens an Quarz.** (Naturwiss. **46**, 360, 1959.)

Adsorption des Eieralbumin ruft an zugleich gebotenen Quarzteilchen der Größenordnung $< 3\,\mu$ eine meßbare Verstärkung der Antigenwirkung des Albumin hervor. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Austin, C. R. und *M. W. H. Bishop* (Div. of exper. Biol., Nat. Inst. f. med. Res., Mill Hill, London, Großbritannien). **Verschiedene Fluoreszenz an mit Acridinorange behandelten Ratteneiern.** (Expt. Cell Res. **17**, 35–43, 1959.)

Die verschiedene grüne Fluoreszenz der Eiorganelle zeigt vornehmlich die Verteilung der Desoxyribonukleinsäure, während die rot fluoreszierenden Anteile des Plasmas Mononucleotiden in Mitochondrien und Mucopolysacchariden zugeschrieben werden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Battin, W. T. (Dept. of Zool., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die osmotischen Eigenschaften aus Amphibien-Oocyten isolierter Kerne.** (Expt. Cell Res. **17**, 59–75, 1959.)

Beim Isolieren in den verschiedensten Salzlösungen schwellen die Kerne ausnahmslos an, auch in den zu den Oocyten hypertonischen Medien. Erst Zusatz von Rinderserumalbumin verhindert die Quellung. Die Kernmembran wird als semipermeabel betrachtet.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bergner, P.-E. E. (Dept. of Med. Physics, Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Dynamische Aspekte einer Methode der Kinetik der Spurenelemente.** (Expt. Cell Res. **17**, 328–335, 1959.)

Bei den theoretischen Ausblicken wird das Interesse hauptsächlich auf Fragen des Ionenmetabolismus bei sich mit Ionen beladenden Knochen gerichtet und eine Reihe mathematisch unterbauter Prinzipien der Verteilungsanalyse für die experimentelle Prüfung aufgestellt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bloom, G. und *E. Zeitler* (Nobel Inst. f. Cell. Res. and Genetics, Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Bestimmung der Trockenmasse und Dicke in einer Population von Caseinteilchen.** (Expt. Cell. Res. **17**, 13–21, 1959.)

Die Verteilung von Größe und Gewicht der Teilchen wird bestimmt und eine deutliche Beziehung zum photographischen Kontrast festgestellt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gerlach, E. und *H. Fikentscher* (Physiol. Inst. d. Univ. Freiburg i. Br.). **Anwendung eines neuen papierchromatographischen Mikroelutionsverfahrens für die Isolierung und Identifizierung von Guanin-Nucleotiden aus Taubenerythrocyten.** (Naturwiss. **46**, 326–327, 1959.)

Die Kombination der papierchromatographischen Technik von trichloressigsauren Erythrocytenextrakten mit klassischen Analysenverfahren ergibt gute Übereinstimmung mit für Guanosintriphosphat zu fordernden Werten und führt zur Annahme einer Nucleotid-5'-Phosphatstruktur.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Caravaglios, R. und *C. Franzini* (Ist. di Patol., Univ. di Pisa, Italien). **Elektrophoreseprobe von aus drei Granulafraktionen von Rattenlebergewebe extrahierten löslichen Proteinen.** (Expt. Cell Res. **17**, 22–29, 1959.)

Die beiden cytoplasmatischen Granulafraktionen der Mitochondrien und der Lyosomen erweisen sich papierelektrophoretisch deutlich verschieden und unterscheiden sich auch von der Mikrosomenprobe, zeigen aber auch verschiedenen Gehalt an Gesamtprotein und Lipiden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dick, D. A. T. (Dept. of Human Anat., Univ. of Oxford, Großbritannien). **Die Geschwindigkeit der Wasserdiffusion im Protoplasma lebender Zellen.** (Expt. Cell Res. **17**, 5–12, 1959.)

Die Permeabilitätskonstanten zahlreicher Zellen werden mit deren Oberflächen-Volumenverhältnis verglichen. Diese Beziehung wird ferner als Gegensatz zur Annahme unmittelbarer Wasseraufnahme ins Innere interpretiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Földes, J. (Inst. f. Microbiol., Univ. of Szeged, Ungarn). **Die Isolierung zweier verschiedener Zellwandpolysaccharide aus Tuberkelbazillen.** (Naturwiss. **46**, 432, 1959.)

Nach chemischer Analyse der Mischung der isolierten Zellkomponenten und Abtrennen der beiden Polysaccharide – teils nach milder Extraktion (Nukleinsäuren enthaltend), teils aus dem alkalischen Hydrolysat (ohne Nukleinsäuren) – werden die Substanzen *chromatographisch* identifiziert; Entwicklung der Chromatogramme in *n*-Butanol/Pyridin/Wasser 3:2:1½ (Sprühmittel Anilinhydrogenphthalat) bzw. *n*-Butanol/Essigsäure/Wasser 4:1:1 (Sprühmittel Ninhydrin). Danach besteht das eine Polysaccharid aus Glukose und Arabinose, das andere aus Galaktose und Arabinose; weitere Angaben betreffen das Vorkommen von Aminosäuren, Proteinen und Lipiden. Die beiden Polysaccharide sind in verschiedener Tiefe der Wand lokalisiert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hiramoto, Y. (Misaki Marine Biol. Stat., Miurashi, Kanagawa-ken, Japan). **Elektrische Eigenschaften der Echinodermen-Eier.** (Embryologia **4**, 219–235, 1959.)

Messungen der Eipotentiale ergeben je nach Objekt meist 12–18 mV, in Amphiasterstadien befruchteter Eier bis 55 mV, Resistenzen der Membran werden zu 290–1250 $\Omega \cdot cm^2$, Kapazitäten zu 1,7–4,9 $\mu F/cm^2$ für primäre Oocyten erhalten. Resistenzen sind für unbefruchtete Eier höher, Kapazitäten niedriger. Weitere Messungen betreffen Einflüsse der Befruchtung, so die Abnahme der Eipotentiale kurz vor beginnender Membranabhebung und Rückkehr innerhalb einer Minute, die Abnahme der Membranresistenz zusammen mit der Depolarisation und die Zunahme der Membrankapazität bis zum 2- bis 4-fachen Wert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Permeabilitätsstudien an Parenchymzellen der Blattrippen von Blechnum spicant.** (Sitz.-Ber. Österr. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl., Abt. 1, **167**, 237–295, 1959.)

Nach einleitender Darlegung der Ziele und Richtungen der Permeabilitätsforschung und ihrer Versuchsverfahren wird, unter eingehender Behandlung der plasmometrischen Methodik, der zentrale oder Normaltyp der zu unterscheidenden 5 Permeabilitätstypen (s. Protoplasma **39**, 677, 1950) in dem Objekt näher gekennzeichnet. Die Versuche betreffen die Permeabilität von Harnstoff, Methyl- und Dimethylharnstoff, Malonamid, Glycerin, diversen Zuckern, Formamid und Glykol und werden durch orientierende Winterversuche ergänzt. Sie führen gegenüber Einwänden von *Davson* und *Danielli*, Vertretern der *Ruhland*-Schule und der von *Bogen* geforderten Annahme auch nicht-osmotischer Vorgänge zu *Collanders* Lipoidfiltertheorie unter zusätzlicher Porenpermeation. Als Standardwert des Quotienten Methylharnstoff/Harnstoff wird für den untersuchten Normaltyp der Konstanten 2,5 bis 2,8 angesetzt. Berücksichtigt wird auch die Möglichkeit von Permeabilitätsänderungen teils in bestimmten Entwicklungsphasen, teils nach experimenteller Beeinflussung (Vorplasmolysen, Zusätze zum Plasmolytikum, p_H-Wirkungen usw.). Die Mannigfaltigkeit der Permeabilitätsreihen kann mit Unterschieden des Zell-Lipoids erklärt werden. Diskutiert werden auch die Fragen des Ortes des Penetrationswiderstandes und die unberechtigte Verlegung der Plasmalipoide allein in die Grenzschicht der Zelle.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Krisai-Knyrim, D. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien, Österreich). **Untersuchungen über Plasmakonfiguration und Vitalfärbbarkeit von Hyphen aus Basidiomyceten-Fruchtkörpern.** (Protoplasma **51**, 66–90, 1959.)

Bei Versuchen mit den Hellfeldfarbstoffen Neutralrot, Toluidinblau und Nilblausulfat wird unterhalb des Umschlagspunktes durch Zusatz von $CaCl_2$ auswaschbare Membranfärbung, oberhalb diffuse Vakuolenfärbung gefunden. Neutralrot gibt die Farbe der „leeren" Zellsäfte und nach einiger Zeit tropfige Entmischung, sowie im UV gelbgrüne Fluoreszenz. Mit Acridinorange fluoreszieren Membranen unterhalb p_H 3,1 grün, oberhalb orangerot, später kupferrot, der Zellsaft oberhalb p_H 7,1 orangerot, das Plasma von p_H 2,12 bis weit ins Alkalische gelbgrün. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Linser, H. und *O. Kiermayer* (Biol. Forsch.-Abt. d. Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz, Österreich). **Die Wirksamkeit verschiedener Wuchs- und Hemmstoffe in gepufferten Lanolinpasten verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.** (Protoplasma **51**, 112–122, 1959.)

Das Streckungswachstum von Haferkoleoptilen wird bei dem gepufferten Wuchsstoff (phenoxyessigsaure Salze des Na) mit zunehmendem p_H-Wert stark herabgesetzt. Maximale Förderung bzw. Hemmung der Zellstreckung wird bei p_H 3,4–3,9 gefunden. Ungepufferte Gaben zeigen sehr verminderte Wirkung. Die Wirkungsabnahme bei höherem p_H wird mit Permeationsunterschieden gedeutet, aber auch die Möglichkeit einer Sensibilisierung des Ionen-Molekel-Gemisches oder einer Förderung durch Ionen und Hemmung durch nichtionisierte Molekeln diskutiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Menke, W. (Bot. Inst. d. Univ. Köln). **Myelinfiguren im Cytoplasma meristematischer Zellen.** (Protoplasma **51**, 127–130, 1959.)

An den im Vegetationskegel von Helodea gelegentlich auftretenden Myelinfiguren wird elektronenmikroskopisch festgestellt, daß die Längs-

streifenperiode ihrer Wandungen kleiner ist als die großen Netzebenenabstände in Phosphatidkristallen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Nakazawa, S. (Biol. Dept., Yamagata Univ., Yamagata, Japan). **Entwicklungsmechanik von Fucaceen. XII. Weitere Studien über die Blasenbildung in Fucaceen-Eiern.** (Protoplasma **51**, 123 bis 126, 1959.)

Die Blasen, die bei Einbringen der Eier in mehr als 25% Zinkchlorid enthaltende Lösungen entstehen, lassen sich bei Zusatz von Brillantgrün, Neutralrot und Toluidinblau vital färben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Patat, F. und *H.-G. Elias* (Inst. f. chem. Techn. d. Techn. Hochsch. München). **Molekulargewicht und Aktivität von Heparin.** (Naturwiss. **46**, 322, 1959.)

Das Mol.-Gew. nimmt hier nach der *Archibald*- und nach der Sedimentationsmethode aus Sedimentationsgeschwindigkeit und Diffusion mit der Aktivität des Blutantikoagulans ab; es beträgt bei 130 I. E. etwa 16000. Der Quotient aus Mol.-Gew. und Aktivität bleibt über den untersuchten Bereich konstant. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Pochmann, A. (Limnol. Stat. Niederrhein, Krefeld-Hülserberg). **Über die Tätigkeit der nichtkontraktilen Importvakuole und den Modus der Osmoregulation bei dem Salzflagellaten Choanogaster nebst Bemerkungen über die Funktion der Pusulen.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **72**, 99–108, 1959.)

Gewissermaßen in Umkehrung pulsierender Vakuolen vermag bei dem zum Medium hypotonischen Objekt das hier vorkommende osmoregulatorische System die auftretende Wasserabgabe durch aktive Einfuhr auszugleichen. Neben Ausscheidung flüssigkeitsgefüllter Exkretvakuolen werden ausgestoßene Gasvakuolen gefunden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Repp, G. (Skallinge-Labor., Univ. Kopenhagen). **Die Salztoleranz der Pflanzen I.** (Österr. Bot. Z. **104**, 454–490, 1958.)

Unter anderem hat sich gezeigt, wie der schwer permeable und resistente Tonoplast schützend zwischen Plasma und salzhaltigen Zellsaft tritt. Die Intrabilität der Salze übertrifft ihre Permeabilität, daher sind auch Halophyten – wenn auch gradweise verschieden – gegen plötzliche Salzüberschwemmung empfindlich. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Rummeni, G. (Inst. f. allg. Bot. d. Univ. Jena). **Über Redoxpotentiale und beschwerte Redoxsysteme in Gewebeaufschlämmungen der Kartoffelknolle.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **71**, 365–380, 1958.)

Als beschwerte Redoxsysteme werden bei p_H 6,1 nachgewiesen: Oxydationsprodukte der Chlorogensäure mit Ec — 12 mV, ein unbekanntes System mit Potential — 134 mV und das Leukokörper-Rotekörper-System mit — 166 mV. Das physiologisch gesteuerte Potential (unabhängig von Beschwerungen) endet bei — 200 mV. In Gewebehalbelementen zugesetzte Systeme können als Beschleuniger der Einstellungsdrift wirken.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seeger, P. G. und *W. Schacht* (Univ.-Hautklinik d. Humboldt-Univ., Berlin). **Untersuchungen am Ehrlichschen Ascitescarcinom der Maus III.** (Protoplasma **51**, 1–13, 1959.)

Die Serienversuche bestätigen die Eignung der Trypanblaufärbung als Kriterium der Mortalität der Zellen. Gegenüber *W. Thumm* (Z. Krebsforsch. **60**, 91, 1954) wird der Farbstoff (ergänzende Versuche mit Bismarckbraun und Sudan III) auch als spezifischer Indikator für die Avirulenz N-Lost- bzw. Sinalost-behandelter Tumorzellen nachgewiesen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Sitte, P. (Bot. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Mischkörperdoppelbrechung der Kork-Zellwände.** (Naturwiss. **46**, 260–261, 1959.)

Ein nach elektronenmikroskopischen Befunden entwickeltes Baumodell (s. *E. Treitber*, Die Chemie der Pflanzenzellwand, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1957) wird nach dem Anisotropieverhalten verschiedener Suberinlamellen bestätigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Steinlesberger, E. (Pflanzenphys. Inst., Univ. Wien, Österreich). **Plasmolysestudien an Laubmoosen I.** (Protoplasma **50**, 544–589, 1959.)

Unter den beobachteten Faktoren des Plasmolyseverzuges, wie Diffusionswiderstand der Zellwand, Haftung des Plasmas daran, Permeationswiderstand des Plasmas gegen Wasserdurchtritt und gegen Formänderungen und Fehlen des Zellsaftraumes, kommt vornehmlich die Schwerdurchlässigkeit der Wand in Betracht; dabei dürfte neben der Teilchengröße der Diosmotika auch der Quellungszustand der Wand mitwirken.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Strugger, S. und *H. Lindner* (Bot. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Untersuchungzn zum Problem der Feinstruktur des Cytoplasmas der Wurzelmeristemzellen von Allium cepa.** (Protoplasma **50**, 607–626, 1959.)

Chemisch sehr verschiedene Fixantia, wie Osmiumsäure, *Altmann*, *Kopsch-Regaud*, *Lewitzky* und 4% Formol, ergeben übereinstimmend die Cytonemata, auch wenn diese ungleich vernetzt sein können. Verstärkte Kontraste werden hervorgerufen durch Osmiumsäure, Uranylacetat, eine Wismutverbindung, Cäsiumchlorid und durch Kaliumbichromat des Fixierungsmittels. Artefaktbildung ist sicher auszuschließen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Voigt, R. (Pharmaz. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Beiträge zur Kenntnis von Mutterkornalkaloiden.** (Naturwiss. **46**, 401, 1959.)

Mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen dargestellte Breitkeil-Chromatogramme an Reinsubstanzen von Chano- und Secaclavin zeigen denselben R_f-Wert. Bei weiterer Auftrennung werden quantitativ zwei noch nicht identifizierte Alkaloide gefunden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Wittekind, D. (Mediz. Univ.-Klinik, Heidelberg). **Über die derzeitige Bedeutung der Vitalfärbung, speziell der Vitalfluorochromierung in der Cytologie und über Möglichkeiten ihrer weiteren Anwendung, insbesondere in Kombination mit anderen Methoden.** (Mikroskopie [Wien] **14**, 9–25, 1959.)

Gebührender Beachtung der Methode stehen entgegen die ungenügende Kenntnis der physikochemischen Merkmale der Farbstoffe und der für den Vorgang wichtigen Zellfunktionen und -strukturen, aber auch die Giftigkeit der meisten Hellfarbstoffe. Vitalfärbung ist der Vorgang bei der Einwirkung der Farbstoffe auf die Zellen; ein „Ziel"

dieser Funktionsabläufe müssen wir in der Konzentrierung des Farbstoffes in intraplasmatischen Granula unter Beteiligung zelleigener Nucleoproteide sehen. Unerläßlich ist die Kontrolle des Vitalzustandes der Zellen, etwa durch Kombination mit phasenmikroskopischer Beobachtung, Refraktometrie usw. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Eingreifen in den Färbungsvorgang mit wachstumsfördernden und -hemmenden Substanzen. Abschließend werden zu dem dabei anzuwendenden Prinzip der Mehrfachbeobachtung mancherlei Zellschädigungen betrachtet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Weiss, L. (The John Burford Carlill Pathol. Lab., Westminster School of Med., London, Großbritannien). **Untersuchungen über die zellulare Adhäsion in der Gewebekultur I-II.** (Expt. Cell Res. **17**, 499 bis 507, 508–515, 1959.)

Nachdem im ersten Teile die zum Adhärieren der Zellen benötigte Serummenge untersucht und mit der gleichen Wirkung von lipoproteinreichen Fraktionen des Serums verglichen wurde, wird im andern Teile die entwickelte Methode zur quantitativen Abschätzung der Wirkung von Artunterschieden und Inaktivierungen durch Wärme auf das Adhäsionsverhalten trypsinbehandelter Zellen auf verschiedenen Geloberflächen (Calciumalginat, Silica, Agar-Agar) angewandt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wolf, M. J., V. Jurkovich u. *M. M. MacMasters* (Cereal Crops Lab., Northern Utilization Res. and Develop. Div., Agricultural Res. Serv., U. S. Dept. of Agricult., Preoria, Ill., USA). **Fraktionierung eines rohen Polysaccharasesystems durch Papierchromatographie und Papierelektrophorese.** (Arch. Biochem. Biophys. **81**, 15–24, 1959.)

Durch Fraktionierung konnte das Enzymgemisch in teilweise reine Einzelkomponenten getrennt werden. Cellulase und Pentosanase wurden zum größten Teil von Polygalacturonase bei der Rohaufarbeitung getrennt, Enzym 19-D auf papierchromatographischem Wege. Eine teilweise Abtrennung der Pentosanase von den anderen Enzymen des Gemisches wurde durch Papierelektrophorese erreicht. Beim Erhitzen auf 70–74° verloren alle untersuchten Enzyme mit Ausnahme der Cellulase ihre Aktivität, die Cellulase behielt fast 50% ihrer Aktivität. Oberhalb $p_H = 7$ waren Polygalacturonase und Pectinasterase inaktiv. Die untersuchten Enzyme bestanden wahrscheinlich aus zwei oder mehr Komponenten. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Cohen, L. u. *A. Cohen* (Exp. Oncol. Lab., Radiation Therapy Dept., Hosp., Johannesburg, Südafrikanische Union). **Experimentelle Prüfung der Verabreichung von Cysteamin, Menadion, Flavonoiden und Corticoiden zur Modifizierung der Reaktionen gegenüber Radiotherapie.** (Brit. J. Radiol. **32**, 18–21, 1959.)

Der Einfluß bestimmter oral oder parenteral verabreichter Verbindungen gegenüber der Strahlenempfindlichkeit von in situ bestrahlten Carcinomen gleichen Ursprungs wurde an einem Mäuseinzuchtstamm geprüft. Dabei zeigte der Radioprotektor Cysteamin praktisch keinen Schutzeffekt gegenüber dem bestrahlten Tumor und läßt sich somit klinisch anwenden. Citrus-Flavonoid (Flavonoid mit Ascorbinsäure), jedoch nicht Ascorbinsäure allein, verringerten aber deutlich den Rückgang des Tumors und scheiden somit für die klinische Anwendung aus. Durch Hydrocortison und Corticotrophin, dagegen nicht durch Desoxycorticosteron, konnte der Tumor im Gegensatz zum Wirtsorganismus geschützt werden, weshalb sich diese Substanzen als Gegenmittel in der Strahlentherapie eignen. Wurde Menadion subcutan verabreicht, so blieb dadurch die Strahlenreaktion auf den Wirtsorganismus unbeeinflußt, während der Rückgang des Tumors inhibiert wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brown, R. K., R. Delaney, L. Levine u. *H. van Vunakis* (Div. of Labs. and Res., New York State Dept. of Health, Albany, N. Y., USA). **Untersuchungen über die Antigen-Struktur der Ribonuklease. 1. Allgemeine Bedeutung der Wasserstoff- und Disulfidbindungen.** (J. Biol. Chem. **234**, 2043 bis 2049, 1959.)

Es konnte experimentell gezeigt werden, daß der Kaninchenantikörper zur Ribonuklease aus Rinderpankreas immunologisch homogen ist. Dabei wurde das Immun-System durch Diffusionsuntersuchungen und durch Regenerierung der Ribonuklease im Immun-Präzipitat identifiziert. Ribonuklease A und Ribonuklease B reagierten mit dem Antikörper in gleicher Weise. Alkalisch denaturierte Ribonuklease reagierte mit dem Antikörper nur schwach, während Ribonuklease, die mit Perameisensäure oxydiert war, oder solche, deren Disulfidbindungen gespalten waren, sich als vollkommen inert erwiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Holmberg, B. u. *B. Sörbo* (Med. Dept., Res. Inst. of Natl. Defence, Sundbyberg, Schweden). **Schutzeffekt von β-Aminoäthylthioschwefelsäure gegen ionisierende Strahlung.** (Nature **183**, 832, 1959.)

Am Beispiele von β-Aminoäthylthioschwefelsäure wurde das Schutzvermögen von Thiosulfatestern gegenüber ionisierender Strahlung demonstriert. Es zeigte sich, daß β-Aminoäthylthioschwefelsäure in äquimolarer Konzentration wesentlich schwächer toxisch ist als Cysteaminhydrochlorid (nur zu etwa 41,5%), ferner daß seine Injektion vor Röntgenbestrahlung bei Albinomäusen eine höhere Überlebensrate bedingt. Es besteht nur geringe Wahrscheinlichkeit, daß der Schutzeffekt durch die Bildung von Cysteamin oder Cystamin aus β-Aminoäthylthioschwefelsäure innerhalb des Organismus bedingt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pfleiderer, G., D. Jeckel u. *T. Wieland* (Biochem. Abt. d. Inst. f. organ. Chem., Joh.-Wolg.-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.). **Bedeutung von SH-Gruppen für die enzymatische Aktivität. Studien an Milchsäuredehydrogenase aus Schweineherz.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 275–282, 1959.)

Durch spektralphotometrische Untersuchung nach Reaktion mit *p*-Chloromercuribenzoat, N-Äthylmaleinimid, Chinon und Cysteinsäure konnte nachgewiesen werden, daß die Milchsäuredehydrogenasen aus Schweineherzen oder den Skelettmuskeln von Ratten oder Kaninchen 14 SH-Gruppen enthalten. In der nativen Milchsäuredehydrogenase aus Schweineherzen reagieren nur drei SH-Gruppen schnell mit der Quecksilberverbindung, nach der Denaturierung durch Harnstoff werden jedoch sämtliche SH-Gruppen reaktionsfähig. Das durch drei Äquivalente von *p*-

Chloromercuribenzoat vergiftete Enzym läßt sich durch Glutathion wieder vollkommen regenerieren. Das reaktivierte Enzym adsorbiert nur zwei Mole von Diphosphopyridinnukleotid. Demnach scheinen nur zwei SH-Gruppen insgesamt für die enzymatische Aktivität erforderlich zu sein. *p*-Benzochinon wurde als stöchiometrischer SH-Blocker verwendet. Die Anzahl der an das Protein gebundenen Chinonmoleküle läßt sich spektralphotometrisch bei 440 mμ bestimmen. Diphosphopyridinnukleotid und L-Laktat schützen Milchsäuredehydrogenase gegen Harnstoffdenaturierung, sie verhindern die Entfaltung der Proteinstruktur.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maruyama, K. (Biol. Inst., Coll. of General Educ., Univ. of Tokyo, Meguro, Tokyo, Japan). **Strömungsdoppelbrechung von Krebs-Myosinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **82**, 422–430, 1959.)

Die Strömungsdoppelbrechung in Lösungen von Krebs-Myosin B wurde bei Zusatz von Adenosintriphosphat deutlich verändert: Die Doppelbrechung wurde wesentlich geringer, während der Extinktionswinkel bei höheren Schergeschwindigkeiten deutlich zunahm. Myosin A oder reines Myosin aus dem Schwanzmuskel des Krebses wurde ebenfalls nach dem Verfahren der Strömungsdoppelbrechung untersucht. Bei aus Myosin B abgetrenntem Myosin konnte eine einheitliche Molekellänge festgestellt werden, die zu 1600 Å berechnet wurde. Aus dem mit Aceton behandelten Krebsmuskel konnte kein Aktin extrahiert werden; an seiner Stelle erhielt man Tropomyosin. Die durchgeführte Untersuchung läßt vermuten, daß die Präparate von Myosin B des Krebses aus dissoziierbaren Polymeren von Myosin A und Myosin B bestehen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Riordan, J. F. u. *M. Bier* (Dept. of Organic Chem. and Encymol., Fordham Univ., New York, N. Y., USA). **Über den Mechanismus der Enzymwirkung. 69. Der Einfluß chemischer Veränderung auf die Reaktion zwischen Trypsin und Formaldehyd.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 327–336, 1959.)

Natives Trysin läßt sich schnell durch Behandlung mit Formaldehyd inaktivieren. Acylierung der freien Aminogruppen des Enzyms bewirkt zunehmende Stabilität, die am ausgeprägtesten im Falle des Succinyl-Derivats ist. Der Einfluß des Formaldehyds ist am stärksten im alkalischen Medium, wie bereits bei einer früheren Untersuchung festgestellt werden konnte. Acylierung verhindert die Bildung von Methylen-Brücken zwischen den Proteinmolekeln, doch läßt sich damit allein noch nicht die beobachtete Stabilisierung erklären. Anscheinend treten zwei verschiedene Reaktionen auf, die zur Inaktivierung führen können, nämlich eine schnelle und eine langsame. Letztere ist deutlich im Falle des Succinyltrypsins festzustellen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woollam, D. H. M., J. W. Millen u. *J. A. F. Fozzard* (Dept. of Anatomy, Univ., Cambridge, Großbritannien). **Einfluß von Cortison auf die Erzeugung von Mißbildungen durch Röntgenstrahlen.** (Brit. J. Radiol. **32**, 47–48, 1959.)

Durch Bestrahlungsversuche an schwangeren Ratten konnte die verstärkende Wirkung von Cortison beim Erzeugen von Mißbildungen durch Einwirkung von Röntgenstrahlen demonstriert werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber/Lösung grenzflächenaktiver Substanz. 6. Über die Frequenzabhängigkeit der Grenzflächen-Impedanz.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 708–711, 1959.)

Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz der Grenzfläche Quecksilber/Lösung von Natriumdecylsulfat wird diskutiert. Die Höhen der Spitzen, die in den beim Auftragen der Differentialkapazität gegen die Spannung entstehenden Kurven an den Seiten der Kathode und der Anode im allgemeinen auftreten, sind frequenzabhängig. Der Verlustwinkel der Grenzflächen-Impedanz am Kathoden-Spitzenpunkt wurde für verschiedene Frequenzen und verschiedene Ionenstärken berechnet. Bei sehr niedriger und sehr hoher Ionenstärke fand man, daß die Maxima der Kurve für den Verlustwinkel als Funktion der Frequenz im Gebiete höherer Frequenz liegen. Diese Ergebnisse werden durch die Annahme spezieller Arten von Wechselwirkung zwischen adsorbierten langkettigen Ionen und Gegenionen erklärt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Knor, Z., M. Kalousek u. *V. Boháckova* (Inst. f. physikal. Chem., Karls-Univ., Praha, ČSR). **Untersuchungen an monomolekularen Schichten. 7. Messung der Oberflächenviskosität mit der Scheibenzieh-Methode.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1373–1384, 1959.)

Zwei Möglichkeiten zur Berechnung der Oberflächenviskositäts-Koeffizienten nach der Scheibenziehmethode wurden vorgeschlagen: 1. Bei Anwendung eines kreisringförmigen Kanals wird die Benützung der *Faxen*schen Beziehung für die Bewegung des Zylinders im viskosen, von zwei parallelen Wänden begrenzten Medium empfohlen; 2. Im Falle von Messungen auf der Wanne ohne Kanal, wo die Gleichung von *Faxen* nicht anwendbar ist, läßt sich der Oberflächenviskositätskoeffizient mit Hilfe einer Gleichung berechnen, in die eine durch Hilfsmessungen ermittelbare Apparaturkonstante eingeht. Die Anwendbarkeit der beiden Gleichungen konnte experimentell bestätigt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Koch, C. (Ospedale Maggiore, Triest, Italien). **Oberflächenhäutchen an hochmolekularen Flüssigkeiten [Modellversuche an Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Dextranlösungen unter Zusatz von Zinnsalzen].** (Mikroskopie [Wien] **13**, 233–239, 1958.)

In bei 27° bis 36° an der Luft eindunstenden Lösungen von Polyvinylpyrrolidon oder Dextran lassen sich durch Zusatz von Sn-Salzen durchsichtige Oberflächenhäutchen erzeugen, deren Struktur mit dem Lichtmikroskop erfaßbar ist Diese besitzen eine scharfe Oberfläche gegen Luft und können aus zwei oder mehr Schichten bestehen Als vielmolekulare Schichten (Aufbaufilme) besitzen sie eine gewisse Festigkeit, sind nach Trocknung strukturlos oder zeigen Faltenbildung, Charginierung oder konzentrische periodische Fältelung Bei mehrschichtigen Oberflächenhäutchen sind diese morphologischen Kennzeichen in verschiedenen Kombinationen zu finden. Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß sich die beobachteten

Aufbaufilme nicht durch chemische Umsetzung des hochmolekularen Substrats bilden, sondern daß kolloide Sn-Salzteilchen in die Gitterstruktur des Substrats eingelagert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ikada, S. u. *T. Isemura* (Inst. of Scientific and Industrial Res. u. Inst. for Protein Res., Osaka Univ., Sakai, Osaka, Japan). **Die Bedeutung der Prolyl-Reste in Polypeptid-Monoschichten. 2. Über die Oberflächenviskosität und die Typen von Monoschichten.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 659–666, 1959.)

Für die Monoschichten von Poly-DL-Alanin, Poly-L-Prolyl-L-Leucyl-Glycin und Copoly-1:1:1-(L-Prolin-L-Leucin, DL-Alanin) wurde die Oberflächenviskosität bestimmt. Man fand, daß im Falle der Monoschichten von Poly-DL-Alanin, die dem kondensierten Typus angehören, die Oberflächenviskosität auf einen Wert steigt, der größer ist als der, der einer Schicht dichtester Packung entspricht und kaum von der Temperatur abhängt. Dieses Ergebnis wurde mit dem verglichen, das man bei Polymeren im Glaszustand beobachtet, und gedeutet durch die Annahme, daß die Polypeptidkette durch die starke Wechselwirkung starr wird. Für die Filme der beiden anderen Polypeptide, die dem expandierten Typus angehören, wurden bereits deutliche Werte für die Oberflächenviskosität bei solchen Flächen festgestellt, die vom dichtgepackten Zustand noch weit entfernt sind, auch zeigte die Temperatur einen deutlichen Einfluß auf die Werte. Wegen der schwachen Wechselwirkung sind in diesem Falle die Ketten flexibel und das Fließverhalten ist hier in den Filmen analog dem in den Schmelzen von Polymeren beobachteten. Weitere Aufschlüsse wurden durch die Ergebnisse über die Abhängigkeit der Oberflächenviskosität von Oberflächendruck und Temperatur erzielt. Es zeigte sich, daß diese Abhängigkeiten der *Eyring*schen Gleichung für die Oberflächenviskosität folgen. Man fand, daß in der Monoschicht des Poly-DL-Alanins eine Fließ-Einheit in der Regel aus einem Molekül besteht, dessen Kette an der Grenzfläche ziemlich stark geknäuelt ist. Die Ketten der beiden anderen Polypeptide sind dagegen regelmäßig gefaltet und bei der Kompression teilweise in die wäßrige Phase eingetaucht, da sie flexibel sind.

Der Unterschied im Oberflächenviskositätsverhalten zwischen Poly-DL-Alanin und den beiden anderen Polypeptiden wurde auf den kondensierten bzw. expandierten Zustand der Filme zurückgeführt. Solcher Zustand läßt sich durch Gehalt und Verteilung der Prolyl-Reste in den Polypeptidketten definieren. Jedoch wurde beobachtet, daß Poly-L-Prolyl-L-Leucyl-Glycin und Copoly-1:1:1-L-Prolin, L-Leucin, DL-Alanin) sich hinsichtlich der Oberflächenviskosität gleich verhalten, obwohl bei diesen beiden Substanzen eine unterschiedliche Verteilung der Prolylreste in den Ketten auftritt, außerdem hat die erstere Substanz einen höheren Oberflächendruck als die zweite.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Boyer, S., J. Cappelaere u. *J. Pouradier* (Labs. de Rech. de la Soc. Kodak-Pathé, Paris, Frankreich). **Adsorption auf Silberbromid. 1. Bromide von Kalium und Cadmium.** (J. Chim. Phys. **56**, 495–503, 1959.)

Die Adsorption von KBr und $CdBr_2$ auf verschiedenen Proben von AgCl wurde untersucht. Das Silberbromid lag dabei in den verschiedensten Formen vor (kolloide Suspension, große Körner, als Niederschlag in einer Lösung mit großem Überschuß an löslichem Bromid oder Silbernitrat, ferner auch in gereifter Form, bewirkt durch Gegenwart von KBr oder NH_4Br). In sämtlichen Fällen war die Adsorption schwach und betrug zwischen 18 und $155 \cdot 10^{12}$ adsorbierten Ladungen je cm^2. Selbst bei Gegenwart eines großen Überschusses an löslichem Bromid bedeckt das adsorbierte Bromid nicht mehr als $^1/_4$ bis $^1/_{35}$ der Kristalloberfläche. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die Adsorption nur an bevorzugten Punkten eintritt, wie z. B. Fehlstellen und Kanten der Kristalle.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Danes, V. u. *J. Novákova* (Inst. f. physik. Chem., Tschechoslov. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Bestimmung der Oberfläche und ihrer Struktur bei porösen Stoffen und Katalysatoren mittels Messungen physikalischer Adsorption. 3. Bestimmung der Porenverteilung fester Stoffe aus den Adsorptionsisothermen des Argons.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1914–1924, 1959.)

Aus den beim Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs gemessenen Adsorptionsisothermen des Argons an nichtporösen Stoffen wurde die Dicke der Adsorptionsschicht dieses Edelgases in Abhängigkeit von seinem relativen Dampfdruck bestimmt. Ferner wurden die übrigen Daten ermittelt, die zur Bestimmung der Porenverteilung fester Stoffe nach ihren Radien auf Grund der Argon-Adsorption bei der erwähnten Temperatur nach der Methode von *Pierce* benötigt werden. Die für einige Stoffe erhaltenen Daten wurden mit denjenigen verglichen, die man auf gleichem Wege mittels Stickstoffadsorption erhielt. Die Übereinstimmung der Werte war ziemlich gut. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Matuura, R., H. Kimizuka u. *K. Yatsunami* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kyusyu Univ., Fukuoka, Japan). **Untersuchung der Adsorption von Detergentien an der Grenzfläche zwischen Lösung und Luft mittels radioaktiver Indikatoren. 3. Der Einfluß anorganischer Elektrolyte auf die Adsorption von Natriumdodecylsulfat.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 646–650, 1959.)

An wäßrigen Lösungen von Natriumdodecylsulfat, die einen Salzzusatz in bestimmter Konzentration enthielten, wurde die Adsorption von mit ^{35}S-markiertem Dodecylsulfat-Ion an der Lösungsoberfläche direkt gemessen und die Oberflächenspannung bestimmt. Untersucht wurden folgende Salzkonzentrationen: 0,01; 0,1; 0,3; 0,5 und 1-*n* im Falle des NaCl, 0,1-*n* in den Fällen von KCl, $MgCl_2$, $MnCl_2$ und $AlCl_3$. Das Adsorptionsgleichgewicht für das Dodecylsulfation stellte sich bei allen untersuchten Systemen innerhalb einer Minute ein. Durch Gegenwart eines Fremdsalzüberschusses wurde eine deutliche Adsorptionszunahme für das Dodecylsulfation festgestellt, jedoch waren bei den Konzentrationen des Fremdsalzes von 0,1-*n* oder mehr die Effekte von Konzentration und Art des Salzes auf die Adsorption des Dodecylsulfations nicht mehr so deutlich. Bei den untersuchten Systemen war die *Gibbs*-Adsorptionsgleichung erfüllt, wenn darin für *n* der Wert 1 eingesetzt wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Sparnaay, M. J. (Philips Res. Labs., N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande). **Die Wechselwirkung zwischen zwei zylinderförmigen kolloiden Teilchen.** (Rec. Trav. Chim. 78, 680–709, 1959.)

Die Theorie über die Stabilität lyophober Kolloide nach *Derjaguin* und *Verwey-Overbeek* für das Modell einer abgeflachten Kugel als Grundform kolloider Teilchen wird auf zylinderförmige Kolloide angewandt. Durch Betrachten der Wechselwirkung zwischen zwei parallelen und zwischen zwei miteinander überkreuzten Teilchen wurde die Anisometrie berücksichtigt. Die mathematischen Ausdrücke für die potentielle Energie von Abstoßung und Anziehung in den beiden Fällen werden angegeben. Aus diesen folgt, daß das Verhalten von zwei parallel zueinander liegenden Zylindern eine Zwischenstellung einnimmt zwischen demjenigen von zwei Lamellen und dem von zwei Kugeln, während sich zwei kreuzende Zylinder ebenso wie zwei Kugeln verhalten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Hutchinson, E. u. *L. G. Bailey* (Dept. of Chem. u. Chemical Engineering, Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Thermodynamische Untersuchungen der Lösungen von Kolloid-Elektrolyten. 1. Wärmekapazitäten solubilisierter Systeme. Theoretische Behandlung.** (Z. physik. Chem., N. F. 21, 24–29, 1959.)

Durch diese theoretische Untersuchung wird gezeigt, daß die Bestimmung der partiellen molaren Wärmekapazität einer in den Mizellen eines Kolloid-Elektrolyten solubilisierten Substanz die Messung einer Reihe von Größen außer der Wärmekapazität des Systems benötigt. Durch bestimmte Näherungsannahmen lassen sich jedoch einige Erkenntnisse über das nichtideale Verhalten mizellarer Lösungen gewinnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hutchinson, E. u. *L. G. Bailey* (Dept. of Chem. u. Chemical Engineering, Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Thermodynamische Untersuchungen der Lösungen von Kolloid-Elektrolyten. 2. Wärmekapazität solubilisierter Systeme.** Experimentelle Untersuchung. (Z. physik. Chem., N. F. 21, 30 bis 37, 1959.)

Die partiellen molaren Wärmekapazitäten einiger in Lösungen von Natriumdecylsulfat und Natriumdodecylsulfat solubilisierten Alkohole wurden experimentell bestimmt. Durch diese Ergebnisse erfährt die Vorstellung eine gewisse Stütze, daß die Alkylsulfatmizellen stärker durch lang- als durch kurzkettige Alkohole stabilisiert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hutchinson, E. (Dept. of Chem. u. Chemical Engineering, Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Thermodynamische Untersuchung der Lösungen von Kolloid-Elektrolyten. 3. Ultrafiltrations-Versuche.** (Z. physik. Chem., N. F. 21, 38–46, 1959.

Werden Alkydsulfatlösungen durch Nitrozellulosemembranen ultrafiltriert, so ist die Konzentration im Filtrat konstant, wenn der angewandte Druck einen bestimmten Wert überschreitet. Diese Konzentration entspricht der Konzentration der einzelnen Ionen in der unfiltrierten Lösung, was durch eine durch Zusatz von *n*-Hexanol hervorgerufene quantitative Herabsetzung der Filtratkonzentration gezeigt wird. Sind die Filtrierdrucke gering, so steht der Konzentrationsunterschied zwischen Filtrat und unfiltrierter Lösung in quantitativem Zusammenhang zum osmotischen Druck der Mizellen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Jayson, G. G. (Res. Dept., Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire, Großbritannien). **Mechanismus des Waschvorgangs. 1. Adsorption des Detergens auf Faser und Anschmutzung.** (J. Appl. Chem. 9, 422–429, 1959.)

Die Adsorption von mit ^{35}S markiertem Natriumdodecylbenzolsulfonat an reiner und angeschmutzter Baumwolle wurde untersucht. Zur Aufklärung der Bedeutung dieses Adsorptionsvorganges für die Waschwirkung wurde der Einfluß von Konzentrationsänderungen des Detergens, der Art der Anschmutzung, von den Detergenszusätzen und der Wasserhärte untersucht. Die Rolle des Detergens beim Schmutzentfernungsprozeß wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jayson, G. G. (Res. Dept., Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire, Großbritannien). **Mechanismus des Waschvorgangs. 2. Die Rolle des Polyphosphats im Waschprozeß.** (J. Appl. Chem. 9, 429–435, 1959.)

Die Wechselwirkung von mit ^{32}P markiertem Natriumphosphat mit angeschmutzten Baumwollstoffen in einer Waschlösung wurde untersucht und die Funktion des Polyphosphat-Bilders im Schmutzentfernungsmechanismus geprüft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kashiwagi, M. u. *H. Ezaki* (Mitsuwa Chem. Lab., Terajima-machi, Sumida-ku, Tokyo, Japan). **Die Bedeutung der kationischen Gruppe in Anionenseifen.** (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 624–626, 1959.)

Verschiedene Salze des Dodecylsulfats (DS) und von Alkylbenzolsulfonat wurden oberflächenchemisch untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß diese organischen Salze des DS die gleiche Oberflächenausdehnung zeigen wie das Natriumdodecylsulfat, wenn sie sich auf konzentriertem Ammoniumsulfat als Substrat befinden, unabhängig von der Art der mit dem Sulfatanion gekoppelten kationischen Gruppe. Die nach zwei verschiedenen Methoden (Oberflächenspannung und Schäumungsvermögen) bestimmten Werte für die kritische Konzentration der Mizellenbildung sind praktisch gleich. Diese Ergebnisse stehen annähernd in Übereinstimmung mit dem bekannten Prinzip, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Molekel eines normalen Kolloidelektrolyten mit gerader Kette einer speziellen Klasse den entscheidenden Faktor für den Wert der kritischen Konzentration der Mizellenbildung darstellt, wenn auch eine geringe, doch deutliche Verschiebung im Werte der kritischen Konzentration bei Änderung der substituierten Gruppe auftritt. Andererseits werden eine Reihe von Eigenschaften der isolierten Substanz, wie z. B. Viskosität und Löslichkeit, durch die Substitution der kationischen Gruppen in Anionenseifen deutlich beeinflußt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Cann, J. R. (Dept. of Biophys., Florence R. Sabin Labs., Univ. of Colorado, Med. Centre, Denver, Col., USA). **Der Einfluß von Bindung von Ionen und anderen kleinen Molekülen auf die Proteinstruktur. 5. Über die Interpretation von Pherogrammen, die mit Proteinen in sauren Medien erhalten wurden.** (J. Physic. Chem. **63**, 210–217, 1959.)

Die bei der Elektrophorese von Rinderserumalbumin und Eieralbumin in Acetatpuffer vom $p_H = 4$ erhaltenen wandernden Zonen entsprechen weder einzelnen stabilen Proteinkomponenten noch einzelnen Komponenten eines sich langsam einstellenden Gleichgewichts. Die Aufspaltung des Pherogramms in verschiedene wandernde Zonen ist stark dem Einfluß von Leitfähigkeit und p_H-Abfall während der Elektrophorese unterworfen. Dennoch darf man daraus nicht entnehmen, daß Serumalbumin und Eieralbumin während der Elektrophorese keinerlei Reaktionen eingehen. Es scheint im Gegenteil so zu sein, daß die Ausbildung von Zonen sowohl durch solche Reaktionen als auch durch elektrophoretischen Transport der Ionen des Puffermediums entsteht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Dvonch, W. u. *H. E. Alburn* (Biochem. Dept., Wyeth Inst. for Med. Res., Radnor, Pa., USA). **Zonenelektrophorese von Elastasepräparaten auf Stärke.** (Arch. Biochem. Biophys. **79**, 146–153, 1959.)

Heterogenitätsuntersuchungen von Elastasepräparaten durch Zonenelektrophorese auf Stärkegel zeigten die Existenz von zwei verschiedenen Elastasen. Die Elastaseaktivität tritt zusammen mit proteolytischer Aktivität gegenüber Hämoglobin auf. Die Beziehungen zwischen den beiden Elastasen und zwei anderen Proteasen, die in früher beschriebenen Elastasepräparaten gefunden worden waren, werden diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ehrenpreis, S. u. *H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Kinetik der Umwandlung von Fibrinogen in das Fibrinmonomere bei neutralem p_H-Wert.** (Arch. Biochem. Biophys. **79**, 27–43, 1959.)

Die Kinetik des ersten Schrittes der Fibrinogen-Fibrin-Umwandlung in phosphatgepufferter NaCl-Lösung (Ionenstärke 0,15) wurde bei p_H 6,8 und 25° untersucht. Unter diesen Bedingungen laufen auch die Schritte 2 und 3 der Reaktion ab. Zum Inhibieren der Reaktion und zur Bestimmung der Kinetik des ersten Schrittes erwies sich *p*-Toluolsulfonyl-L-argininmethylester als geeignet. Die Reaktion ist in Bezug auf Fibrinogen 1. Ordnung. Unterschiede zwischen den hier erhaltenen Ergebnissen und den Resultaten von *Waugh* und Mitarb. werden diskutiert. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Thrombin-Inaktivierung nicht zur Erklärung der Kinetik erforderlich ist. Der Schritt 1 scheint eine einfache bimolekulare Reaktion, nämlich die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes zu sein unter Bedingungen, bei denen das Enzym nicht gesättigt ist. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Hammes, G. G. u. *R. A. Alberty* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Der Einfluß der Nettoproteinladung auf die Bildungsgeschwindigkeit von Enzym-Substratkomplexen.** (J. Physic. Chem. **63**, 274–279, 1959.)

Es wird eine Theorie vorgelegt, die die Berechnungen der Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von Enzym-Substratkomplexen von der Elektrolytkonzentration gestattet, wenn diese Reaktion durch Diffusion gesteuert wird. Der Einfluß der Proteinladung wird betrachtet, obgleich noch keine exakte theoretische Behandlung erreicht werden konnte. Durch Einführung eines kugelsymmetrischen „Durchschnitts"-Diffusionsprozesses wurde eine Näherungslösung erhalten. Die elektrostatischen Wechselwirkungen der Nettoproteinladung und der Ladung der enzymatisch aktiven Zentren mit der Substratladung werden in Zweifel gezogen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2. Ordnung von der Nettoproteinladung wird für Proteine mit einem Durchmesser von 50 und 86 Å berechnet. Die mit Fumarase durchgeführte experimentelle Überprüfung der Theorie ergab eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen Voraussagen und experimentellen Ergebnissen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Kaldor, G. u. *J. Gergely* (Cardiac Biochem. Res. Lab., Depts of Med., Massachusets Gen. Hosp. and Harvard Univ. Med. School, Boston, Mass., USA). **Der Einfluß von Pyridoxalphosphat auf die ATPase-Aktivität und die Synärese von Myofibrillen und seine Inhibierung durch Carnosin.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 393–399, 1959.)

Pyridoxalphosphat inhibiert die Adenosintriphosphatase-Aktivität von Myofibrillen. Bei optimalem ATP-Spiegel ist die Inhibierung am größten. Sie ist von der Mg^{2+}-Konzentration unabhängig und nimmt mit steigendem p_H-Wert zu. Carnosin hebt die Inhibierung wieder auf, wirkt also als Antagonist des Pyridoxalphosphats. Die ATP-induzierte Synärese der Myofibrillen wird durch Pyridoxalphosphat ebenfalls inhibiert, und auch diese Wirkung wird durch Carnosin wieder aufgehoben. Der Zusammenhang dieser Ergebnisse mit dem Entspannungssystem der Muskeln wird diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Kominz, D. R., W. R. Carroll, E. N. Smith u. *E. R. Mitchell* (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases; Nat. Insts. of Health, Public Health Serv., U.S. Dept. of Health, Educ. and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Eine Untereinheit des Myosins.** (Arch. Biochem. Biophys. **79**, 191–199, 1959.)

Die Behandlung des Myosins mit 0,1 m Na_2CO_3-Lösung spaltet aus dem Protein eine kleinere Einheit mit dem Molekulargewicht von etwa 29 000 ab, die dem Spaltstück, das aus mit konzentrierter Harnstofflösung abgebautem Myosin isoliert wurde, sehr ähnlich ist. Die Aminosäurezusammensetzung wird angegeben. In Übereinstimmung mit der von *Laki* postulierten Untereinheit enthält sie eine relativ große Menge Phenylalanin. Die carboxylendständige Aminosäure ist Isoleucin. Die beiden C-terminalen Isoleucinreste des Myosins gehören wahrscheinlich zweien dieser Untereinheiten an. Die beschriebene Untereinheit ist von der Tropomyosin-ähnlichen Untereinheit des Myosins deutlich verschieden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Applewhite, T. H. u. *C. Niemann* (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Die Wechselwirkung von α-**

Chymotrypsin mit einer Reihe von N-acetylierten α-Aminosäure-methylamiden. (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2208–2213, 1959.)

Die α-N-Acetyl-α-aminosäure-methylamide, von Glycin, Alanin, Isoleucin, Methionin, Prolin, Hydroxyprolin, Histidin, Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan abgeleitet, wurden im Hinblick auf ihre Fähigkeit untersucht, die α-Chymotrypsin-katalysierten Hydrolysen von Benzoyl-L-valin-methylester zu verhindern. Das Ausmaß der Wechselwirkung des Enzyms mit den ersten sieben Komponenten war ungenügend, um die Werte der Enzym-Inhibitor-Dissoziationskonstanten bestimmen zu können. Im Gegensatz zu α-N-Acetyl-D- und -L-phenylalaninmethylamid, α-N-Acetyl-D- und -L-tyrosinmethylamid und α-N-Acetyl-D-tryptophanmethylamid, deren Funktion als Inhibitoren der α-Chymotrypsin-katalysierten Hydrolyse von Methylhippurat und Benzoyl-L-valin-methylester bekannt ist, reagiert nur α-N-Acetyl-L-tryptophanmethylamid in dem letzteren System. Bei dem erstgenannten scheint dieses Methylamid bei der Bildung von ternären Komplexen beteiligt zu sein, die ein Enzym, ein spezifisches Substrat und einen Inhibitor enthalten, und befähigt sind, Reaktionsprodukte zu liefern.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Burkhard, R. K., J. E. Lothers jr. u. *H. A. Smith* (Dept. of Chem., Kansas State Coll., Manhattan, Kans., USA). **Wechselwirkungen zwischen Komponenten mit verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels und Rinderserumalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **81**, 1–4, 1959.)

Die Wechselwirkungen zwischen p-Nitrophenyl-methylsulfid, p-Nitrophenyl-methylsulfon, dem p-Nitrobenzol-sulfonat-Anion, dem p-Nitrobenzol-sulfinat-Anion und Rinderserumalbumin wurden durch Gleichgewichtsdialysen bei 0° und $p_H = 6{,}8$ bestimmt. Die Messungen zeigten, daß Sulfid stärker als Sulfon und das Sulfonatanion stärker als das Sulfinatanion gebunden wurde.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Hill, R. J. u. *L. C. Craig* (The Rockefeller Inst., New York, N. Y., USA). **Untersuchung der Gegenstromverteilung mit Hämoglobin von Erwachsenen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2272–2273, 1959.)

Als Teil einer allgemeinen Untersuchung über die Anwendung der Gegenstromverteilung bei Proteinen und Peptiden wurden einige Untersuchungen mit Hämoglobin durchgeführt. Im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit der das Häm vom Protein dissoziiert wird, wurde zuerst das letztere untersucht und gefunden, daß es in mehr als eine Komponente zerlegt wird. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Klimek, M. u. *L. Hnilica* (Oncolog. Res. Inst. Bratislava, CSR). **Der Einfluß der Desoxyribonukleinsäure auf das ultraviolette und das sichtbare Absorptionsspektrum von Berberin.** (Arch. Biochem. Biophys. **81**, 105–110, 1959.)

Die Extinktion von Gemischen aus Desoxyribonukleinsäure (DNS) und Berberin wurde im Bereich von 2300 bis 5000 Å gemessen und mit den Extinktionswerten der Einzelkomponenten verglichen. Beim Mischen von Berberin mit einer DNS-Lösung verschob sich das Maximum von Berberin von 3475 nach 3500 Å, wobei die Extinktion beachtlich abnahm. Die Abnahme war sowohl von der DNS-Konzentration als auch von dem Polymerisationsgrad der verwendeten Nukleinsäure abhängig. Ähnliche, aber weniger ausgeprägte Änderungen konnten bei dem Extinktionsmaximum von Berberin bei 4250 Å beobachtet werden. Dieses Maximum wurde bei Zugabe von DNS nach 4300 Å verschoben. Auf Grund dieser spektralen Veränderungen scheinen zwischen DNS und Berberin Wechselwirkungen zu bestehen.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Kolthoff, I. M., A. Anastasi u. *B. H. Tan* (School of Chem. of the Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Reaktionsfähigkeit von Sulfhydryl- und Disulfidgruppen in Proteinen. 4. Reaktion zwischen Disulfid und Sulfit in durch Guanidin-hydrochlorid und Harnstoff denaturierten Rinderserumalbuminlösungen** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2047–2052, 1959.)

4 m-Guanidin-hydrochlorid (= GHCl) und 8 m-Harnstoff besitzen ungefähr die gleichen Denaturierungseigenschaften gegenüber Rinderserumalbumin (= RSA) in Bezug auf Viskosität, optische Drehung und Reaktionsfähigkeit gegenüber Sulfit. Die Gleichgewichtskonzentration von reagiertem Disulfid bei verschiedenen Konzentrationen von Natriumsulfit wurde in den Denaturierungsmedien in einem p_H-Bereich zwischen 2 und 9 bestimmt. Zwischen p_H 4 und 6 lag ein flaches Maximum, während beiderseits davon das reagierende Disulfid abnahm. In 4 m-GHCl reagierten 14–14,5 und in 8 m-Harnstoff 16–16,5 Disulfidgruppen bei p_H 5 mit 0,05 m Sulfit. Die Gesamtzahl der Disulfidgruppen im RSA beträgt 17. Der Wert von 14,2 in 4 m-Harnstoff änderte sich nicht, wenn man die Sulfitkonzentration zwischen 0,02 und 0,2-m variierte. Die mit den Denaturierungsagentien über weite Konzentrationsbereiche durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Reaktionsfähigkeit der Disulfidgruppen bei Konzentrationen über 6 m-Harnstoff oder 3 m-GHCl nicht mehr zunimmt. Die Reaktionsfähigkeit der Disulfidgruppen ist bei Gegenwart kleiner Mengen an Denaturierungsmittel schon beachtlich, während das Ausmaß der Denaturierung noch gering ist.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Lands, W. E. M. u. *C. Niemann* (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Die Wechselwirkung von α-Chymotrypsin mit einer Reihe von α-N-acetylierten L-Tyrosinmethylamiden.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2204–2208, 1959.)

α-N-Formyl-, α-N-Acetyl-, α-N-Nicotinyl- und α-N-Benzoyl-L-tyrosinmethylamid wurden als scheinbar zuständige Inhibitoren bei einer typischen durch α-Chymotrypsin katalysierten Hydrolyse bewertet. Für die drei ersten Komponenten wurden die für die Operation gültigen K_I'-Werte erhalten. Ein Vergleich dieser K_I'-Werte mit den K_s-Werten, die vorher für Systeme ermittelt wurden, die α-Chymotrypsin und die entsprechenden Amide und Hydrazide enthielten, bekräftigte die Ansicht, daß diese K_I'- und K_s-Werte die scheinbaren Dissoziationskonstanten sind.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Lawler, H. C. (Dept. of Neurology, Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Ein vereinfachtes Verfahren für die partielle Reinigung von Acetylcholinesterase aus elektrischem Gewebe.** (J. Biol. Chem. **234**, 799 bis 801, 1959.)

Acetylcholinesterase wurde aus dem elektrischen Organ von *Electrophorus electricus* extrahiert

und der Fraktionierung durch Ammoniumsulfat unterworfen. Das Produkt besaß noch 60% der ursprünglichen Aktivität mit einer spezifischen Aktivität von 6,0. Bei einer zweiten Ammoniumsulfatfällung bei p_H 4 und 6 stieg die spezifische Aktivität auf 17 an. Durch eine weitere Fraktionierung bei p_H 4 und 7,9 konnte die spezifische Aktivität auf 110 gesteigert werden. Bei einer ungefähr 200-fachen Reinigung wurde eine Ausbeute von 20% erzielt. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Llopis, J. u. *A. Albert* (Instituto de Quimica-fisica, Madrid, Spanien). **Temperatureinfluß auf monomolekulare Schichten von Rinderserumalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **81**, 146–158, 1959.)

Die Kompressionsisothermen von Rinderserumalbumin wurden an den Grenzflächen Luft/Wasser und Öl/Wasser bei verschiedenen p_H-Werten der wäßrigen Phase bestimmt. Die Isothermen beiderseits des isoelektrischen Punktes verlaufen asymmetrisch. Die monomolekularen Schichten sind gequollener, sobald die Lösung alkalisch wird. Dieser Effekt kann durch die Wasserstoffbrücken zwischen den Seitenketten der Proteinmoleküle verursacht werden. Der Einfluß der Temperatur auf diese Grenzschichten wurde nur bei dem System Luft/Wasser untersucht; er ist vom p_H-Wert abhängig. Im sauren Gebiet durchläuft der Flächendruck ein Minimum mit zunehmender Temperatur. Bei alkalischen Lösungen nimmt der Druck mit steigender Temperatur zu. Aus der Abhängigkeit des Flächendrucks von der Temperatur wurden die Entropien und die Enthalpien bestimmt, und ihre physikalische Deutung wird im Hinblick auf die intramolekularen Kräfte diskutiert.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Llopis, J. u. *A. Albert* (Instituto de Quimica-fisica, Madrid, Spanien). **Temperatureinfluß auf monomolekulare Schichten von Rinder-γ-Globulin.** (Arch. Biochem. Biophys. **81**, 159–168, 1959.)

Monomolekulare Schichten von Rinderglobulin sind gequollener, sowohl in Luft/Wasser- als auch in Öl/Wasser-Grenzschichten, wenn die wäßrige Phase alkalisch ist. Diese Monoschichten zeigen ebenso in der Öl/Wasser-Grenzschicht eine größere Quellung; der Einfluß der Kohlenwasserstoffphase ist hier ausgeprägter als beim Serumalbumin. Aus der Änderung des Flächendruckes mit der Temperatur wurden die Entropien und die Enthalpien der Entfaltung bestimmt. Diese befinden sich in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß im γ-Globulin die kohäsiven Kräfte eine entscheidendere Rolle spielen als beim Serumalbumin.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

McGeachin, R. L. und *J. P. Lewis* (Dept. of Biochem., Univ. of Louisville, School of Med., and Res. Lab., Louisville, Ky., USA). **Das elektrophoretische Verhalten von Serumamylase** (J. Biol. Chem. **234**, 795–798, 1959.)

Die Amylase von normalem Serum (Mensch) ist hauptsächlich mit der elektrophoretischen Albuminfraktion des Serums verbunden, während zugefügte Speichel- und Pankreasamylase hauptsächlich mit der γ-Globulinfraktion assoziiert sind. Die Amylase der Albuminfraktion wird daher anders geformt sein als die der Speicheldrüse oder die des Pankreas. Die p_H-Aktivitäten der Amylase der Albumin- und der γ-Globulinfraktion sind ähnlich; ebenso sind die Löslichkeiten von Serum- und Speichelamylase in Ammoniumsulfatlösung gleich groß. Im normalen Serum (Mensch) ist ein Amylase-Inhibitor, wahrscheinlich ein Protein, vorhanden. Dieser fehlt bei Menschen mit Bauchspeicheldrüsenentzündung. Außerdem wird eine Mikromodifikation der Amylasemethode von *Van Loon* beschrieben. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Ram, J. S. u. *P. H. Maurer* (Dept. of Pathol., Univ. of Pittsburgh, School of Medicine, Pittsburgh, Pa., USA). **Zur Rolle der freien Carboxylgruppen von Rinderserumalbumin bei der Wechselwirkung mit ihren Antikörpern.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 462–464, 1959.)

Mehrere methylierte Derivate von Rinderserumalbumin (BSA), die in verschiedenen Stufen verestert waren, wurden durch Reaktion des Proteins mit methanolischer HCl hergestellt. Bei einer Methylierung bis zu 50% der freien Carboxylgruppen des BSA enstand ein Präparat, das noch mit den Antikörpern reagierte, jedoch die charakteristische Fällungseigenschaft nicht mehr besaß. Der Verlust der Fällungseigenschaft des veränderten Antigens konnte durch Demethylierung des Letzteren wieder rückgängig gemacht werden. Die freien Karboxylgruppen des BSA sind bei der Primärreaktion mit seinen Antikörpern wahrscheinlich nicht beteiligt. Sie scheinen dagegen bei den sekundären Erscheinungen der Antigen-Antikörper-Reaktion, z. B. bei der Fällung, eine wesentliche Rolle zu spielen.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Rossi-Fanelli, A. u. *E. Antonini* (Inst. of Biol. Chem. of the Univ. of Rome, Italien). **Das Sauerstoffgleichgewicht von regenerierten Hämoglobinen. I. Regeneriertes menschliches Protohämoglobin.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 299–307, 1959.)

Die Häm-Häm-Wechselwirkung und der Einfluß von p_H, Temperatur, Salzkonzentration, Harnstoff und Quecksilbermittel auf die O_2-Dissoziationskurven von regeneriertem Hämoglobin wurden untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß das O_2-Gleichgewicht von regeneriertem Hämoglobin mit dem von ungespaltenem Hämoglobin übereinstimmt. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Rossi-Fanelli, A. u. *E. Antonini* (Inst. of Biol. Chem. of the Univ. of Rome, Italien). **Das Sauerstoffgleichgewicht von regenerierten Hämoglobinen. II. Regeneriertes menschliches Deuterohämoglobin.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 308–317, 1959.)

Das Sauerstoffgleichgewicht von Deuterohämoglobin, aus menschlichem Globin und Deuterohämatin zurückgebildet, wurde untersucht. Die Autoren fanden, daß die Häm-Häm-Wechselwirkung im Deuterohämoglobin kleiner ist als beim Protohämoglobin. Der Einfluß von p_H, Temperatur und Salz auf das O_2-Gleichgewicht ist dagegen bei beiden Pigmenten gleich. Die Vinylgruppen des Häms scheinen eine spezifische Funktion in dem Mechanismus der Häm-Häm-Wechselwirkung im Hämoglobin zu besitzen.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Sinex, F. M., D. D. van Slyke u. *D. R. Christman* (Med. Res. Center, Brookhaven Nat. Lab., Upton, N. Y., USA). **Ursprung und Zustand des Hydroxylysins von Kollagen. II. Der Ausfall von freiem Hydroxylysin als Ursprung des Hydroxylysins oder Lysins von Kollagen.** (J. Biol. Chem. **234**, 918–921, 1959.)

Durch Füttern oder Injizieren von radioaktivem Hydroxylysin bei jungen Ratten konnte keine größere Menge in das Hydroxylysin des Kollagens eingelagert werden. Nur geringe Mengen von markiertem Hydroxylysin und Lysin wurden in den Hydrolysaten des Kollagens gefunden. Die Mengen waren so klein, daß sie freies Hydroxylysin als physiologischen Ursprung sowohl für Hydroxylysin wie auch Lysin im Kollagen ausschließen. Die Ergebnisse bestärken die Folgerung der Autoren, die sie aus Untersuchungen mit markiertem Lysin erhielten, daß das Hydroxylysin des Kollagens in den Ratten bei der Hydrolyse von Lysin während der Kollagenbildung entsteht.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Singer, S. J., J. E. Fothergill u. *J. R. Shainoff* (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Eine neue und allgemeine Methode zur Isolierung von Anti-Protein-Antikörpern.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2277–2278, 1959.)

Die Autoren entwickelten eine brauchbare, gut reproduzierbare und milde Methode zur Isolierung von reinen Anti-Protein-Antikörpern. Sie isolierten dabei reinen Kaninchen-Antikörper gegen Eieralbumin vom Huhn, Serumalbumin vom Rind und Ribonuklease. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Spicer, D. S., L. I. Priester, E. C. Smith u. *B. E. Sanders* (Merck Inst. for Therapeutic Res., West Point, Pa., USA). **Properdin: Herstellung aus der Plasmafraktion I der Cohn-Methode.** (J. Biol. Chem. **234**, 838–840, 1959.)

In der Fraktion I vom Plasma, das man nach der Äthanolmethode nach *Cohn* getrennt hatte, wurde Properdinaktivität gefunden. Eine Methode zur Herstellung von gereinigtem Properdin aus der Fraktion I wird beschrieben. Es besteht die Möglichkeit, daß dieses Properdin ein Dissoziationsprodukt des nativen Properdins ist. Die Properdinaktivität wurde durch Reinigung auf 2000 erhöht, unter der Annahme, daß das ursprüngliche Plasma 8 Einheiten Propertin pro ml enthielt, oder daß 0,7 Einheiten auf 1 mg Proteinstickstoff entfielen.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Zittle, C. A., E. S. Della Monica u. *L. Pepper* (Eastern Regional Res. Lab., Agricult. Res. Serv., U.S. Dept. of Agricult., Philadelphia, Pa., USA). **Casein und Paracasein: Neutralisation mit Alkali, Fällung mit Calciumchlorid und Bindung von Calcium.** (Arch. Biochem. Biophys. **81**, 187–193, 1959.)

Die zur Neutralisation von Casein und Paracasein benötigte Menge Natronlauge wurde als nahezu gleich gefunden, nämlich 60–64 $\times$ 10^{-5} Mol/g. Bei gleicher Konzentration von Calciumchlorid wurden fast äquivalente Mengen von α-Paracasein und α-Casein in 45 Min. in der Ultrazentrifuge sedimentiert. Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Casein und Paracasein ist fast gleich groß. Erst bei niedriger Umdrehungszahl wird Paracasein leichter sedimentiert. Casein und Paracasein sind stark aggregiert; das letztere ist jedoch bei kleiner Umdrehungszahl in der Zentrifuge stabiler. Die mögliche Rolle eines Schutzkolloids bei der Casein-Paracasein-Umwandlung wird erörtert. Sowohl α-Paracasein als auch Paracasein binden weniger Calcium (9 und 18%) als das entsprechende α-Casein bzw. Casein.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Anderer, A. F. (Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen). **Das Molekulargewicht der Peptideinheit im Protein des Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforsch. **14b**, 24–28, 1959.)

Es werden die chemischen und physikalischen Möglichkeiten zur Bestimmung der Peptideinheit im TMV kurz aufgezeigt, und es wird versucht zu ermitteln, ob die physikalisch ermittelte kleinste Einheit mit der chemisch ermittelten identisch ist. Hieraus kann man Aufschluß darüber erhalten, ob die Untereinheiten kovalent oder mittels H-Brücken miteinander verbunden sind. Es wird die Methode angegeben, wie das untersuchte, denaturierte Protein erhalten wurde. Das hohe Aggregationsvermögen des Proteins erschwert die Bestimmung der Sedimentations- und Diffusionskonstanten selbst in stark alkalischer Lösung sehr. Die Genauigkeit der Methode und die Auswertung wird mit einem Fehler von $\pm$ 10% angegeben. Trotzdem zeigen die Ergebnisse klar, daß die physikalisch und chemisch ermittelten kleinsten Peptideinheiten identisch sind, demnach liegen zwischen diesen keine kovalenten Bindungen vor.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Aoki, K. und *J. Hori* (Chem. Lab., Nagoya City Univ., Mizuho-ku, Nagoya, Japan). **Wechselwirkung von Ovalbumin mit Detergentien.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1885–1889, 1959.)

Die Wechselwirkung zwischen Ovalbumin (EA) und einer Kationenseife, Dodecylpyridiniumbromid (DPB), wurde im p_H-Bereich von 3,2 bis 10,6 untersucht. Fällung tritt ein, wenn das p_H auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes lag, auf der sauren Seite trat keine Fällung ein. Bei der Elektrophorese einer Lösung bei p_H = 3,2 und einem Verhältnis EA/DPB = 80/20 wurden zwei Streifen gefunden, die dem EA und dem Komplex zugeschrieben werden. Die Viskosität der Lösung nahm mit der Zeit zu, und nach ein bis zwei Tagen war die Lösung zu einem Gel geworden. Die Ultrazentrifugenaufnahme einer frischen Lösung bei p_H = 3,2 zeigt bei dem Verhältnis EA/DPB = 80/20 ebenfalls zwei Banden. Der Sedimentationskoeffizient der langsameren Bande entsprach dem EA, während die schnellere Bande einen Sedimentationskoeffizienten von ca. 20 S aufwies und als die des Komplexes interpretiert wird. Bezieht man das Viskositätsverhalten in die Überlegung mit ein, so ist die schnellere Komponente als ein aggregierter Komplex aufzufassen, der intermediär bei der Gelbildung auftritt. Im Gegensatz zur Wechselwirkung zwischen Serumalbumin und Detergens ist die Art der Wechselwirkung zwischen EA und Detergens nicht abhängig vom p_H-Wert. Das bedeutet, daß EA mit wechselndem p_H keinen Konfigurationswechsel erleidet. Die Sedimentationskonstante des Systems EA—Na-dodecylsulfat wurde bei p_H = 6,8 bestimmt. Es wurde kein merklicher Unterschied zwischen beiden Komponenten festgestellt, wenn das Gewichtsverhältnis geändert wurde.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Beychok, S. und *R. C. Warner* (Dept. of Biochem., New York Univ., Coll. of Med., New York, N. Y., USA). **Denaturierung und elektrophoretisches Verhalten von Lysozym.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1892–1897, 1959.)

Der Grad der Denaturierung von Lysozym wurde als Funktion des p_H-Wertes bei 94,3° und 84,6° und bei 2 Ionenstärken untersucht. Die Änderung des Denaturierungsgrades ist bei Änderung

des p_H-Wertes von 1 bis 6,3 ungewöhnlich klein. Nimmt man einige Postulate, die von *Levy* und *Benaglia* aufgestellt wurden, zu Hilfe, so können zwei Gleichgewichtskonstanten, die die Änderung des Denaturierungsgrades mit dem p_H-Wert regeln, ausgewertet werden. Beweglichkeiten, die aus elektrophoretischen Messungen erhalten wurden, wurden angewendet, um das Potential der Scherfläche des Proteins als Funktion des p_H zu berechnen. Diese Potentiale werden in der etwas abgewandelten Form der gewöhnlichen Titrationsgleichung für Proteine gebraucht. Der bei der Titration des Lysozyms von p_H 2,0 bis 6,0 eingeschlossene elektrostatische Faktor wurde berechnet. Die Aufstellung einer theoretischen Titrationskurve erfordert, daß etwa die Hälfte der Carboxylgruppen ein $pK_0 = 3{,}53$ und die andere Hälfte ein $pK_0 = 5{,}08$ aufweist. Die Beziehung dieser Werte zu Wasserstoffbrücken, die die Carboxyle einbeziehen, wird diskutiert. Es wird geschlossen, daß die extreme Stabilität des Lysozyms bei saurem p_H-Wert nicht von der Wasserstoffbrückenstruktur abhängt, sondern von anderen Faktoren, etwa Disulfid-Querverbindungen. Kleine Abwandlungen in der Stabilität dieser Struktur durch Aufbrechen oder Neubildung schwacher, prototroper Wasserstoffbindungen könnte verantwortlich sein für die kleinen Variationen der Denaturierung mit dem p_H-Wert. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Bon, W. F. (Amsterdam, Niederlande). **Quantitative Interpretation von Untersuchungen des Augenlinsenproteins α-Crystallin in Ultrazentrifuge und Elektrophorese.** (Rec. Trav. Chim. **78**, 75–82, 1959.)

Durch Messungen in der Ultrazentrifuge und durch Elektrophorese wird wahrscheinlich gemacht, daß Lösungen des α-Crystallins zwei Untereinheiten gleichen Molekulargewichts enthalten. Beide unterscheiden sich nur in ihrer Gestalt. Es werden Ergebnisse mehrerer Autoren zusammenfassend berichtet und daraus der Schluß gezogen, daß das native α-Crystallin der Augenlinse sehr instabil ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bereits bei einer einfachen Entnahme aus dem Rand der Augenlinse eines ausgewachsenen Rindes ein Teil des α-Crystallins in die gestreckte Form übergeht. Lösungen von α-Crystallin, die bei 4° in Gegenwart von Glycin zum Schutz gegen Aggregationen bereitet wurden, enthalten zwei Einheiten, die sich eindeutig in ihrer Gestalt unterscheiden. Die native Form scheint geknäuelt zu sein, und die gestreckte Form dürfte den ersten Schritt zur Denaturierung darstellen. Nimmt man ein Achsenverhältnis der gestreckten Form von etwa 20 an, so müßte die Diffusionskonstante halb so groß sein wie die der nativen Form, die Sedimentationskonstante demnach ebenfalls halb so groß; dabei ändert sich das Molekulargewicht beider Formen nicht. Dies steht im Einklang mit dem Experiment. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Ganguli, P. K. und *S. Chatterjee* (Biophysics Div., Inst. of Nuclear Physics, Calcutta, Indien). **Über die Deutung von Albuminbanden in der Ultrazentrifugenaufnahme von normalem menschlichem Serum.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 214–216, 1959.)

Es wird über Ultrazentrifugenaufnahmen von unverdünntem menschlichem Serum berichtet. Untersucht wurden Sera von 7 gesunden erwachsenen Personen. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß drei dunkle Streifen, also Stellen extrem hoher Brechung, die durch das Maximum der Albuminkomponente der Hauptkurve gehen, von angesammeltem Lipoprotein verursacht werden. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Gutter, F. J., E. A. Peterson und *H. A. Sober* (Lab. of Biochem., Nat. Cancer Inst., Nat. Inst. of Health, Public Health Serv., U.S. Dept. of Health, Educ. and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Chromatographie der Proteine. III. Menschen-, Pferde- und Hundehämoglobin an Kationen-austauschender Zellulose.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 353–366, 1959.)

Kohlenoxydhämoglobine normaler erwachsener Menschen und Pferde erwiesen sich bei der Chromatographie an Kationenaustauscher-Zellulose eindeutig heterogen. Unter ähnlichen Chromatographiebedingungen war dagegen das Kohlenoxydhämoglobin ausgewachsener Hunde im wesentlichen homogen. Die Chromatographie lieferte bei der Elution bei Raumtemperatur niedrigere p_H-Werte als bei der Elution bei 5°. Ebenso wurde bei letzterer Temperatur zunehmende chromatographische Heterogenität beobachtet. Wie sowohl durch Chromatographie als auch durch Sedimentationsmethoden festgestellt wurde, sind Menschen- und Hundehämoglobin relativ resistent gegen Dissoziation in 4 m Harnstoff, wogegen Pferdehämoglobin unter den gleichen Bedingungen äußerst leicht gespalten wird. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Hermans, J. jr. und *J. J. Hermans* (Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie, Universiteit Leiden, Niederlande). **Eigenschaften der Lösungen von Desoxyribonukleinsäure (DNS). I. Hydrodynamisches Verhalten.** (J. Physic. Chem. **63**, 170–175, 1959.)

Die innere Reibung (η) von etwa 40 DNS-Präparaten und die Sedimentationskonstanten (S) von 7 dieser 40 Proben werden diskutiert unter Berücksichtigung der heutigen Theorien. Die DNS wurde aus drei verschiedenen Quellen erhalten, es wurden keinerlei Beziehungen zwischen hydrodynamischen Eigenschaften einerseits und der Herkunft oder den Darstellungsmethoden andererseits gefunden. Die Radien der Spiralen und das Molekulargewicht M wurden aus der Lichtstreuung ermittelt. Es wurde keine Beziehung gefunden zwischen η und M oder zwischen ϱ^2 und M. *Florys* Modell äquivalenter Kugeln ist nicht anwendbar, was aus der nur angenäherten Beziehung zwischen η und ϱ^3/M hervorgeht. Eine bessere Beziehung wurde gefunden zwischen η, M/ϱ^3 und M/ϱ. Dies lag nahe durch die Theorien von *Brinkman, Debye, Bueche, Kirkwood* und *Riseman*. Die beste Übereinstimmung besteht mit der Theorie von *Brinkman, Debye* u. *Bueche*, doch ist diese Übereinstimmung mehr qualitativ als quantitativ. Es wird angenommen, daß die Unterschiede von der Starrheit der Molekelketten herrührt. Der Reibungsfaktor pro Ketteneinheit, abgeschätzt aus η oder S, legt nahe, daß die Beständigkeitslänge im Sinne von *Kratky-Porod* um 400 Å beträgt, dies stimmt überein mit den Ergebnissen der Lichtstreuung. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Hermans, J. jr. (Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie, Universiteit Leiden, Niederlande). **Eigenschaften der Lösungen von Desoxyribonukleinsäure (DNS). II. Lichtstreuung.** (J. Physic. Chem. **63**, 175–178, 1959.)

Das Lichtstreuungsverhalten von Proben, deren hydrodynamische Eigenschaften in einem I. Teil diskutiert wurden, wird beschrieben. Die Dissymetrie z_{45} ist merklich kleiner als bei *Gauß*schen Ketten. Das Ergebnis wird in Beziehung zu zwei Modellen gebracht: Zick-zack-Ketten und schraubenartige Ketten. Es wurde gute Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Ferner werden die Polydispersität und der Einfluß der Starrheit der Ketten diskutiert. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Holtzer, A. (Dept. of Chemistry, Washington University, St. Louis, Miss., USA) und *S. Lowey.* **Molekulargewicht, Größe und Gestalt der Myosinmolekel.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1370 bis 1377, 1959.)

Messungen der Lichtstreuung, der Viskosität und der Sedimentation von Lösungen von Myosin zeigen, daß das Molekül stäbchenförmig ist, mit einer Länge von 1620 Å und einer Dicke von 26 Å. Das Molekulargewicht beträgt 493000. Diese Molekularparameter werden nicht beeinflußt durch Variation 1. der Ionenstärke von 0,4 m bis 2,0 m bei p_H 7; 2. des p_H-Wertes von 6 bis 9 bei einer Ionenstärke von 0,6 m und 3. der Temperatur von 1° bis 30° bei p_H 6 bis 7 und der Ionenstärke 0,6 m. Sie werden 4. nicht beeinflußt von der ATP-Konzentration. Diese Werte zeigen, daß das Myosinmolekül keine einfache spiralige Polypeptidkette sein kann. Andere mögliche Kettenstrukturen werden diskutiert. In Verbindung mit neueren Ergebnissen über die Meromyosine zeigen diese Ergebnisse, daß im intakten Myosinmolekül ein *D*-Meromyosin- und ein *L*-Meromyosinteilstück Ende an Ende miteinander verknüpft sind. Kombiniert mit Ergebnissen von neueren elektronenmikroskopischen Untersuchungen über die Dimensionen zeigt sich, daß die myosinhaltigen Fasern im A-Band eines gestreiften Muskels etwa 10 Myosinmolekeln lang sein müssen und im Querschnitt 4 bis 5 Moleküle enthalten müssen.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Hunter, M. J. und *F. C. McDuffie* (Dept. of Biolog. Chem., Harvard Med. School, Boston, Mass., USA). **Untersuchungen des Molekulargewichts von menschlichem Serumalbumin nach Reduktion und Alkylierung der Disulfidbindungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1400–1406, 1959.)

Die Disulfidgruppen von menschlichem Serumalbumin wurden mittels Natriumthioglykolat in der Gegenwart von Harnstoff oder Na-Dodecylsulfat reduziert. Die Zusätze sollten bewirken, daß alle verfügbaren Disulfidgruppen reagieren. Nach der Reduktion wurde ein Überschuß an Jodacetamid zugegeben, um die Sulfhydrylgruppen zu blokkieren und eine erneute Oxydation zu verhüten. Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen sowie Messungen in der Ultrazentrifuge wurden mit reduzierten und nichtreduzierten Vergleichsproben des Proteins durchgeführt. Bis auf eine Korrektur für gebundenes Detergens blieb das Molekulargewicht des Proteins unverändert. Weder Aminosäuren noch kleine Peptide wurden im Dialysat gefunden, und die Proteinlösung war in der Ultrazentrifuge einheitlich. Das Auftreten von Carboxy-S-Methylcystein und das Verschwinden von Cystin im Hydrolysat des reduzierten Proteins wurde durch Papierchromatographie festgestellt. Die Ergebnisse machen wahrscheinlich, daß das menschliche Serumalbuminmolekül eine kontinuierliche Peptidkette darstellt, die in sich nochmals durch Disulfidbrücken verknüpft ist. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Noda, H. und *K. Maruyama* (Dept. of Biochem. and Biophys., Fac. of Sci. and Biol. Inst., Coll. of Gen. Educ., Univ., Tokyo, Japan). **Strömungs-Doppelbrechungseigenschaften verschiedener Myosin-B-Präparate.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 263 bis 264, 1959.)

Bisher wurde angenommen, daß bei längerer Extraktion eines zerriebenen Muskels mit starker Salzlösung zuerst Myosin A oder auch reines Myosin gelöst wird und später immer mehr Myosin B oder natürliches Actomyosin. Der vorliegende Bericht befaßt sich mit der Umwandlung der Strömungs-Doppelbrechungseigenschaften von Myosin B, das durch verschieden lange Extraktion mit *Weber-Edsall*-Lösung erhalten wurde. Es wurden sowohl Totalextraktionen über verschieden lange Zeiten als auch fraktionierte Extraktionen vorgenommen. Im letzten Falle wurde der der Totalextraktion entsprechende p_H-Wert vorher eingestellt und die Lösung dann zum Muskelbrei gegeben. Die Proteinkonzentration wurde durch den Brechungsindex bestimmt. Nach 1–5 Stunden Extraktion wurde etwas Protein vom 24-Stunden-B-Typ gefunden. Das 5-Stunden-Myosin B zeigte Strömungs-Doppelbrechung und deren Verstärkung auf Zusatz von ATP. Die Zunahme war allerdings nur klein im $G = 200^{-1}$-Gebiet. Obgleich die Viskosität bei hohem G durch ATP kaum beeinflußt wurde, wurde sie bei sehr niedrigem G stark reduziert. Dies zeigt, daß ein großer Teil Myosin A in der *Weber-Edsall*-Lösung polymerisiert.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Pechère, J.-F., G. H. Dixon, R. H. Maybury und *H. Neurath* (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Spaltung von Disulfidbindungen in Trypsinogen und α-Chymotrypsinogen.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 259–260, 1959.)

Es wird berichtet über die Wirkung der Spaltung von Disulfidgruppen auf die Struktur von Trypsinogen und α-Chymotrypsinogen. Behandelt man diese Proteine nach *Swan* mit 0,02 m Cu^{2+}, 0,15 m Natriumcarbonat und 8 m Harnstoff bei p_H 10, so erhält man wasserlösliche Produkte, die zur chemischen und physikalischen Charakterisierung herangezogen werden. Die Umlagerung der Disulfidgruppen in entsprechende Paare *S*-Sulfocysteylgruppen war vollständig, was durch Polarographie und durch Markierung mit ^{35}S nachgewiesen wurde. Die *S*-Sulfoproteine waren sowohl in der Ultrazentrifuge als auch bei der Elektrophorese homogen. Die Molekularparameter wurden in 0,5% Na-dodecylsulfat bestimmt und waren ebenso wie das Aggregationsverhalten denen der nativen Proteine vergleichbar. Das steht im Gegensatz zu früheren Berichten von *Egan* und *Gross*. Die Endgruppen von *S*-Sulfotrypsinogen und -α-chymotrypsinogen wurden ebenfalls untersucht. Es wurde gefunden, daß *S*-Sulfotrypsinogen ebenso wie Trypsinogen keine mit Carboxypeptidase A oder B reagierende C-Endgruppe enthält. Dagegen enthält *S*-Sulfochymotrypsinogen im Gegensatz zum nativen α-Chymotrypsinogen eine C-endständige Folge, die mit Carboxypeptidase A, nicht jedoch B, reagiert. Folgende Sequenz ist wahrscheinlich möglich: tyr-(ser-ala)-val-thr-leu-ala-asp-NH_2-COOH. Die Befunde können nicht durch Spaltung von Peptidbindungen während der Darstellung erklärt werden, da keine Abnahme des Molekulargewichts festgestellt werden konnte, auch wurden mittels Fluordinitrobenzol keine neuen Endgruppen gefunden. Das wichtige Ergebnis

dieser Befunde liegt darin, daß wenigstens bei dem letztgenannten Protein die C-endständige Struktur vorliegt, während sie im nativen oder einfach denaturierten Protein nicht reaktiv wird, sondern tiefergreifender Veränderungen bedarf, um gefunden zu werden. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Lowey, S. u. *A. Holtzer* (Dept. of Biology, Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Die Aggregation des Myosins.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1378–1383, 1959.)

Lichtstreuungs- und Sedimentationsergebnisse werden angewandt, um zu zeigen, daß die spontane Zusammenballung von Myosin in 0,6 m KCl-Lösung ein schrittweiser Prozeß ist, in dem sich die Moleküle nahezu ausschließlich Seite an Seite aneinander lagern, bis durchschnittliche Molekulargewichte erreicht werden, die dem achtfachen des Monomeren entsprechen. Diese Aggregate werden durch Versol, Basen, ATP und hohe Ionenstärke nicht beeinflußt. Der Assoziationsgrad dagegen wird durch Versol, ATP und teilweise durch anorganisches Phosphat etwas herabgesetzt und in 1,5 m KCl-Lösung etwas heraufgesetzt. Dies macht wahrscheinlich, daß die hemmende Wirkung durch Anionenbindung und daraus folgende erhöhte Abstoßung der Proteinmoleküle verursacht wird. Die Versuchsergebnisse stehen der neuen Hypothese entgegen, daß die charakteristischen Eigenschaften der Myosin-B-Lösungen durch Aggregation von Myosinmonomeren hervorgerufen werden. Die bei der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Aggregate zeigen keine Ähnlichkeit mit Myosin B. Der Aggregationsgrad wurde als unabhängig von der Proteinkonzentration ermittelt. Dies wird erklärt durch einen zweistufigen Prozeß, der mit einer lokalen Konfigurationsänderung irgendwo im Molekül beginnt, auf die dann eine rasche Assoziation folgt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Maurer, P. H. (Dept. of Pathol., Univ. of Pittsburgh, School of Medicine, Pittsburgh, Pa., USA). **Modifiziertes Rinderserumalbumin. VI. Immunochemische und physikochemische Eigenschaften von Rinderserumalbumin, das durch verschiedene Agentien denaturiert wurde.** (Arch. Biochem. Biophys. **79**, 13–26, 1959.)

Es werden einige physikochemische und immunochemische Eigenschaften von Rinderserumalbumin dargelegt, das durch Hitze, Harnstoff, Guanidin, UV-Licht, Alkali und Säure denaturiert wurde. Die Anwendung quantitativer immunochemischer Methoden hat gezeigt, daß die Eigenschaften der denaturierten Präparate vom Denaturierungsmittel abhängen und daß es demnach verschiedene Grade der Denaturierung gibt.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Nisonoff, A. und *D. Pressman* (Dept. of Biochem. Res., Rosswell Park Memorial Inst., Buffalo, N. Y., USA). **Einfluß des Harnstoffs auf die Reaktionszentren eines Antikörpers.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 464–466, 1959.)

Es wird berichtet über Versuche zur Hemmung der Antikörperwirkung von p-Azobenzoat-Antikörper durch Harnstofflösungen. Es wird gezeigt, daß die Hemmung von der Konzentration des Harnstoffs abhängt, die starke Zunahme der spezifischen Viskosität dagegen erst bei höheren Konzentrationen einsetzt. Bei 2 m Harnstofflösung ist noch keine merkliche Viskositätszunahme zu verzeichnen. In Übereinstimmung mit *Karush* wurde Reversibilität der Hemmung gefunden. Die Hemmung wird als eine Verdrängungsreaktion erklärt, indem der Harnstoff die Oberfläche des Antikörpers unspezifisch belegt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Ramachandran, L. K. und *D. T. Gish* (Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Untersuchungen über die Aminosäurensequenz des Tabakmosaikvirus-(TMV-)Proteins. II. Die Aminosäurensequenzen von sechs Peptiden, die durch Abbau mit Trypsin erhalten wurden.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 884–890, 1959.)

Die Aminosäurensequenzen von 6 Peptiden aus dem Trypsinabbau von TMV-Protein wurden untersucht. Folgende Sequenzen wurden gefunden:

1. asp-NH_2-arg, 2. val-tyr-arg, 3. thr-val-glu-NH_2-val-arg, 4. phe-pro-asp-phe-ser-lys, 5. gly-thr-ser-gly-tyr-asp-NH_2-arg und 6. arg-val-asp-asp-ala-thr-val-ala-ileu-arg.

Diese Peptide enthalten 33 der 164 Aminosäurenreste in der Proteinuntereinheit des TMV und schließen fünf C-endständige Arginin- und einen C-endständigen Lysinrest ein.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Rolley, R. W. und *S. H. Merrill* (U.S. Plant, Soil and Nutrition Lab., Agricult. Res. Serv., and Dept. of Biochem. and Nutrition, Cornell University, Ithaca, USA). **Untersuchung einer aktiven Ribonukleinsäure mittels Gegenstromverteilung.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 753, 1959.)

Es wird in einer kurzen Mitteilung über eine Untersuchung des „löslichen" Anteils von Rattenleberhomogenat mittels Gegenstromverteilung und Messung der UV-Absorption berichtet. Der „Peak" des Alanins wurde durch Abfangen des Alanins lokalisiert, für andere Aminosäuren werden entsprechende Lokalisationsmethoden nicht angegeben. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Rosenkranz, H. S. und *Bendich* (Lab. of the Sloan-Keltering Div., Cornell Univ. Med. Coll., New York, N. Y., USA.) **Sedimentationsuntersuchungen an Fraktionen der Desoxyribonukleinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 902–904, 1959.)

Acht Fraktionen von Kalbsthymus-DNS, die durch Chromatographie an einer Säule des Ionenaustauschers *Ecteola* erhalten wurden, wurden in einer analytischen Ultrazentrifuge in verdünnter Lösung (0,003%) geprüft. Diese Fraktionen, die 56,5% der DNS ausmachten, wurden aus der Säule durch Eluierungsmittel mit ansteigender Ionenstärke erhalten und später auch ansteigendem pH-Wert. Sie zeigten fortschreitendes Ansteigen des S_{50}-Wertes von 10,9 bis 24,1 *S* (zum Vergleich: die native DNS hat einen S_{50}-Wert von 15,8 *S*). Die ursprüngliche DNS zeigte die gewöhnliche Bandbreite in den Sedimentationskoeffizienten. Für die ersten Fraktionen dagegen war die Bandbreite sehr eng, verbreiterte sich aber beträchtlich bei den späteren Fraktionen. Es zeigte sich, daß die Fraktionierung unter den einzelnen DNS auf der Basis der Eigenschaften unterscheidet, die für die Sedimentationskonstanten von Bedeutung sind, und daß die Methode nicht zu meßbaren physikalischen Veränderungen führt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Putnam, P. W. (Dept. of Biochem., Coll. of Med. Univ. of Florida, Gainesville, Fla., USA). **Anomale menschliche Serumglobuline. I. Die Nichtidentität von Makroglobulinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **79**, 67–85, 1959.)

Um die molekularen Verhältnisse unter den Makroglobulinen, und zwar von hochmolekularen Globulinen pathologischer Sera, zu untersuchen, wurden systematische Vergleiche angestellt über das Verhalten in der Ultrazentrifuge und die elektrophoretischen Eigenschaften von acht gereinigten Arten. Diese Proteine zeigten alle ein vervielfachtes Molekulargewicht, erschienen jedoch elektrophoretisch homogen außer in einem Fall. Verschiedene der untersuchten Makroglobuline hatten über einen weiten p_H-Bereich verschiedene Beweglichkeitskurven und isoelektrische Punkte, einige waren unlöslich in der Kälte, und andere unterschieden sich in den N-endständigen Aminosäuren. Zerfall der Makroglobuline in Untereinheiten von der Größe normaler γ-Globuline, jedoch mit verschiedener Antigenwirkung wurden mittels Mercapto-Äthanol erhalten, nicht jedoch durch Änderungen der Temperatur, des p_H-Wertes, durch Ultraschall oder durch Harnstoffzusatz. Die molekularen Wechselwirkungen der Makroglobuline und die physiologische Bedeutung dieser Erscheinung werden erwähnt. Die Makroglobuline umfassen eine Klasse von pathologischen Serumproteinen, die zusammengefaßt werden nach ihrem Verhalten in der Ultrazentrifuge und in gewissen Antigeneigenschaften, sich aber in anderen Charakteristiken weitgehend unterscheiden. Ungeachtet ihrer mannigfachen Beziehungen zum normalen γ-Globulin sind die Makroglobuline anscheinend anomale Proteine, die aus individuell spezifischen Abweichungen bei der Serumproteinsynthese herrühren. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Rabinovitch, B. (Argonne Cancer Res. Hosp. and Dept. of Biochem., Univ. of Chicago, Ill., USA). **Der Einfluß der Jodierung auf die Bindung von Thyroxin durch menschliches Serumalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1883–1884, 1959.)

Die Bindung von Thyroxin an menschliches Serumalbumin und an verschieden stark jodiertes Albumin wurde untersucht und der Einfluß von p_H-Änderungen geprüft. Es scheint, daß die Thyroxylreste im Albumin in die Bindungslagen eingeschlossen werden und daß die Abspaltung phenolischer Gruppen die Aufnahme des Thyroxins hemmt. In Gegenwart dissoziierter Phenolgruppen bindet sich Thyroxin viel weniger rasch an teilweise jodiertes als an unjodiertes oder aber völlig jodiertes Protein. Dies wird versuchsweise erklärt mit einer sterischen Hinderung der Bindung an einen Monojodtyrosylrest, der eine Ladung trägt. Bei Abwesenheit einer negativen Ladung bindet ein völlig jodiertes Protein Thyroxin mit großer Affinität. Dies macht wahrscheinlich, daß der ungeladene Dijodtyrosylrest am besten dazu geeignet ist, Thyroxin zu bilden.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Abadie-Maumert, F.-A. (Papirindustriens Forskningsinstitutt, Oslo, Norwegen). **Einfluß von Cyclohexanzusatz auf die Fällung acetonischer Lösungen von Nitrozellulose in Wasser.** (J. Chim. Phys. **56**, 440–446, 1959.)

Verschiedene Präparate von Nitrozellulose in acetonischer Lösung mit mehr oder weniger großem Gehalt an Cyclohexan wurden in Wasser gefällt. Unabhängig von der Art des Präparates nahmen die Niederschlagsmengen mit derjenigen von Cyclohexan zu, während die Viskositätszahl abnahm. Wenn die Cyclohexanmenge 6% derjenigen des Acetons unterschritt, so verlor der Niederschlag seine faserartige Form. Diese Ergebnisse werden diskutiert. Die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinungen liegt darin, daß die Fällung der Nitrozellulose in Cyclohexan anstelle von Wasser erfolgt, während das Aceton von der Aceton/Cyclohexan-Phase in die wäßrige Phase diffundiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bartl, P u. *B. Sedláček* (Physik.-chem. Abtl., Chem. Inst., Tschechoslov. Akad. d. Wiss, Praha, ČSR). **Über die Interaktionen von Eiweißstoffen. 12. Elektronenmikroskopische Studie der Wärmedenaturierung menschlichen Serumalbumins.** (Coll. Czech.-Slov. chem. Commun. **24**, 1625–1629, 1959.)

Durch Untersuchung von verschieden lang wärmedenaturierten Serumalbuminpräparaten im Elektronenmikroskop wurde festgestellt, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen als erste physikalische Etappe der Wärmedenaturierung dieses Proteins Teilchenaggregation in lineare Ketten erfolgt. Die einzelnen Fragmente dieser Ketten zeigen Größen, die etwa denen des nativen Serumalbumins entsprechen. Die Kettenlänge überschreitet im allgemeinen nicht 2000 Å; 800 Å war die am häufigsten beobachtete Länge. Außer linearen konnten auch verzweigte Ketten festgestellt werden. Nach dem Ergebnis der Aufnahmen tritt in der zweiten Stufe dieses Prozesses ein Zusammenballen der Ketten zu Knäueln ein, die mit fortschreitender Aggregation kompakter werden und schließlich als Flocken aus der Lösung ausfallen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Boag, J. W. u. *A. Müller* (Res. Unit. in Radiobiol., Mount Vernon Hosp., Northwood, Middx., Großbritannien). **Elektronenspinresonanz in bestrahlter Desoxyribonukleinsäure.** (Nature **183**, 831, 1959.)

Die Elektronenspinresonanzspektren von im Vakuum, in Luft oder in NO-Atmosphäre mit Dosen von 10^4 oder 10^8 rad bestrahlter Desoxyribonukleinsäure aus Kälberthymus wurden aufgenommen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Autoren blieb der Resonanzeffekt innerhalb einer Woche immer gleich stark, was man auf die Aufbewahrung der Präparate in trockener Gasatmosphäre zurückführt. War nämlich bei den Experimenten Feuchtigkeit zugegen, so konnte selbst bei Anwendung einer Dosis von 10^8 rad kein Elektronenspinresonanzeffekt festgestellt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caputo, A. (Inst. of General Pathol., Univ., Roma, Italien). **Bestimmung der N- und C-Endgruppen in stark gereinigtem Bence-Jones-Protein.** (Clin. Chim. Acta **4**, 545–548, 1959.)

Ein hochgereinigtes Präparat von *Bence-Jones*-Protein wurde der N- und C-Endgruppen-Analyse unterzogen. Bei Anwendung der Methode mit Fluoro-Dinitrobenzol konnte man Asparaginsäure als N-terminale Aminosäure nachweisen. Die C-Endgruppen-Sequenz wurde unter Verwendung von Carboxypeptidase zum stufenweisen Abbau der Peptidbindungen untersucht. In diesem Falle ergab sich folgende Endgruppen-Sequenz: Leu-Ala-Glu-Val. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ericson, L. G. u. *S. S. Tomlin* (Physics Dept., Univ. of Adelaide, Australien). **Weitere Untersuchungen über die Kleinwinkel-Röntgenstrahlenbeugungsdiagramme von Kollagen.** (Proc. Roy. Soc. **A 252**, 197–216, 1959.)

Mit Kollagenfasern wurden Trocknungsversuche bei Temperaturen bis zu 200° durchgeführt. Die Kleinwinkel-Röntgenstrahlenbeugungs-Diagramme der so behandelten Substanz differieren deutlich von denen, die man mit im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknetem Kollagen erhielt, weshalb für letzteres nicht die durch die Elektronenmikroskopie festgestellten Dichteverteilungen gelten können. Aus eindimensionalen *Patterson*-Funktionen, die für einen weiten Bereich der Proteinhydratation aufgetragen wurden, zusammen mit einigen Ergebnissen der Elektronenmikroskopie, erhielt man wertvolle Hinweise auf die Dichteverteilung in trocknem Kollagen. Ebenfalls ergab sich eine starke Stütze für ein Modell des feuchten Kollagens, nachdem jede einzelne Periode längs der Fibrille eine Bande höherer und eine Zwischenbande niedrigerer Dichte hat. Man fand, daß die Bandenbreite 0,46 μ je Periode beträgt. Experimentell ergab sich dies aus den Ergebnissen, die man bei der „Färbung" der Fasern mit schweren Atomen erhielt. Das Modell für die feuchten Fasern und die Anwendung von verschiedenen *Patterson*-Funktionen ermöglichte die Erklärung der bei Anfärbung mit Silbernitrat, Jod, Phosphorwolframsäure und Osmiumtetroxyd auftretenden Effekte. Die für die Verteilung dieser Anfärbung wesentlichen Gesichtspunkte konnten ermittelt werden, und die Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen im Elektronenmikroskop. Die Beugungsmethode erwies sich als erfolgreich beim Ermitteln von Schweratom-Anfärbungen, die im Elektronenmikroskop unsichtbar bleiben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gibbs, R. J. u. *A. Chanutin* (Dept. of Biochem., School of Med., Univ. of Virginia, Charlottesville, Va., USA). **Albumin aus dem erhitzten Plasma des Menschen. 5. Kinetik der Denaturierung: Einfluß der Ionenstärke.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 320 bis 326, 1959.)

Bei 65,1° wurde der Verlust der Löslichkeit des menschlichen Serumalbumins als Reaktion 1. Ordnung festgestellt. Der zugehörige p_H-Bereich war 3,5 bis 5,1, die zugehörigen Werte der Ionenstärken lagen zwischen 0,002 und 0,02. Unterhalb $p_H = 4{,}7$ steigt die Geschwindigkeit mit zunehmender Ionenstärke an. Oberhalb $p_H = 4{,}7$ wird der entgegengesetzte Effekt beobachtet. Dieser Einfluß der Ionenstärke läßt sich durch einen Primärsalzeffekt auf die Gesamtladung des Proteinmoleküls erklären. Die Stabilität des Serumalbumins gegenüber Löslichkeitsverlust nimmt mit absinkendem p_H-Wert zu, was eine Folge der Tendenz dieses Proteins zur Expansion im sauren Medium ist, die besonders deutlich bei geringen Ionenstärken auftritt.

E. Ühlein (Frapkfurt a. M.)

Gruen, L., M. Laskowski u. *H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Gewinnung und Charakterisierung eines vollständig jodierten Insulin-Derivats.** (J. Biol. Chem. **234**, 2050–2053, 1959.)

Ein jodiertes Derivat des Insulins mit 8 Jodatomen je Monomer-Einheit wurde dargestellt. Dieses wurde durch folgende analytische Verfahren charakterisiert: Sedimentation in der Ultrazentrifuge, Papierelektrophorese, Endgruppenbestimmung, Papierchromatographie, UV-Absorptionsspektren, Aufnahme der spektralphotometrischen und elektrometrischen Titrationskurven. Die dabei erzielten Ergebnisse stützen die Annahme, daß sämtliches Jod an den 4 Tyrosyl-Resten im Insulin-Monomer substituiert wurde, ferner daß keine anderen feststellbaren Veränderungen im Proteinmolekül stattgefunden haben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Havemann, R., H. Schiller u. *R. Ackermann* (Physik.-chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Die Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe und Proteinkomponente im Methämoglobin. 3. Das Dissoziationsgleichgewicht des Methämoglobincyanats.** (Z. physik. Chem. **211**, 226–230, 1959.)

Eine experimentelle Untersuchung ergab, daß die p_H-Abhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts des Methämoglobincyanats sich wie beim Methämoglobinazid und -fluorid durch eine Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe und Globin deuten läßt, die bei hohen Ionenstärken unterdrückt wird. Aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts bei hoher Ionenstärke wurden die Grundreaktionsenthalpie und die Grundreaktionsentropie berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Katyal, J. M. u. *G. Gorin* (Dept. of Chem., Oklahoma State Univ., Stillwater, Okla., USA). **Bestimmung der Sulfhydrylgruppen in Ovalbumin mit Ferricyanid.** (Arch. Biochem. Biophys. **82**, 319–329, 1959.)

Unter Verwendung von Kaliumferricyanid in Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}1$) wurde der Sulfhydrylgruppengehalt von denaturiertem Ovalbumin mittels einer neuen amperometrischen Methode bestimmt. Auf diesem Wege fand man 4,0 Gruppen je Molekül vom Molekulargewicht 45000. Dieses Ergebnis wurde durch spektralphotometrische Messungen bestätigt. Die qualitative Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für Ferricyanid mit Ovalbumin bei Gegenwart von Trimethyldodecylammoniumchlorid und Natriumdodecylsulfat als Denaturierungsmittel zeigte, daß die Reaktion bei Gegenwart der ersteren Substanz wesentlich schneller verläuft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Keil, B. u. *F. Šorm* (Biochem. Abtl., Chem. Inst. Tschechoslov. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Proteine. 47. Cysteinsäure-Peptide aus einem partiellen Chymotrypsinogen-Hydrolysat.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1558–1572, 1959.)

Die durch partielle Säure-Hydrolyse von Chymotrypsinogen erhaltene neutrale Peptidfraktion wurde durch Perameisensäure oxydiert. Die dabei entstehenden Cysteinsäure-Peptide wurden isoliert und identifiziert. Ihre Anzahl entspricht den theoretisch möglichen Sequenzen der Cystein-Reste in Chymotrypsinogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keil, B. u. *F. Šorm* (Biochem. Abtl., Chem. Inst., Tschechoslov. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Proteine. 48. Cysteinsäure-Peptide aus einem partiellen Trypsinhydrolysat.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1573–1580, 1959.)

Beschreibung der Isolierung und Identifizierung der Cysteinsäurepeptide, die in der neutralen Peptidfraktion eines partiellen sauren Trypsin-Hydrolysats vorliegen. Eine beträchtliche Anzahl dieser Peptide ist mit den aus Chymotrypsinogen isolierten identisch.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Van Beek, L. K. H. (Dept. of Chem., Univ. of Khartoum, Sudan). **Über die Reinigung und Viskositätsmessungen von Gummi Arabicum.** (J. Polymer Sci. **33**, 463–469, 1958.)

Es wird ein Reinigungsverfahren für Gummi arabicum beschrieben. Die Verunreinigungen können durch Behandlung der wäßrigen Lösung mit Kationenaustauschern vollständig entfernt werden. Die Proben werden mit Aceton gefällt. Die ionenförmigen Verunreinigungen bestehen, wie gefunden wurde, aus Mg. Außerdem wurden Spuren von Fe nachgewiesen.

Der Einfluß dieser Ionen auf den Beitrag zur Viskosität wird untersucht. Die Gegenwart dieser Verunreinigungen verursacht eine Abnahme der Grenzviskositätszahl, welche durch eine Vernetzung durch Elektrovalenz erklärt werden kann. Ein ähnlicher Effekt wurde an einer Probe beobachtet, die über konz. Schwefelsäure getrocknet wurde. Dieser Effekt kann in diesem Fall durch Covalenz-Vernetzung erklärt werden.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Storey, B. T. (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA) und *E. W. Merrill.* **Die Rheologie der wäßrigen Lösungen von Amylose und Amylopektin in bezug auf die Molekülkonfiguration und die zwischenmolekulare Assoziation.** (J. Polymer Sci. **33**, 361–375, 1958.)

Für Modelle, die auf der Annahme der Netzwerkassoziation durch Verknüpfung an einzelnen Punkten, ähnlich wie von *Goodeve* vorgeschlagen, beruhen, werden mathematische Ausdrücke entwickelt, die Schubspannung, Schubgeschwindigkeit und Schubdauer für wäßrige Lösungen von Amylose und Amylopektin miteinander in Beziehung setzen.

Es werden Einzelheiten des Modells für die Amylose- und des Modells für die Amylopektinlösungen angegeben. U. a. werden die linearen Amylose-Moleküle, die die Konfiguration von spiralartig gewundenen Stäbchen besitzen, unter dem Einfluß des Schubs parallelgerichtet. Diese Ausrichtung ist dann für die Rückbildung der Bindungen weniger günstig. – Die die Netzwerkassoziation verursachenden Bindungen zwischen den hochverzweigten, in erster Näherung kugelförmigen Amylopektin-Molekülen werden ebenfalls unter dem Einfluß des Schubs zerrissen, jedoch kann es infolge der Kugelgestalt der Moleküle nicht zu einer für die Rückbildung der Bindungen ungünstigen Ausrichtung kommen.

Die für die Modelle abgeleiteten Folgerungen und mathematischen Ausdrücke werden durch experimentelle Ergebnisse gestützt, die mit einem Viskosimeter mit koaxialen Zylindern erhalten werden.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Blei, I. (Lever Bros. Res. Center, Edgewater, N. Y., USA). **Die Solubilisationseigenschaften von Komplexen aus Proteinen und Detergentien.** (J. Colloid Sci. **14**, 358–361, 1959.)

Das Solubilisationsvermögen einiger Alkylsulfate (C_{10} bis C_{16}) für *p*-Aminoazobenzol wurde in der Anwesenheit von Serumalbumin untersucht. Die Alkylsulfate konnten in Konzentrationen niedriger als die kritische Mizellkonzentration (CMK) den Farbstoff solubilisieren, während ohne Zusatz von Protein die Solubilisation nur dann auftreten kann, wenn die CMK erreicht wird. Das Solubilisationsvermögen nimmt mit der Kettenlänge der Detergentien stark zu.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Harrap, B. S. (Wool Textile Res. Labs., C.S.I.R.O., Parkville N 2, Melbourne, Victoria, Australien). **Die Bindung von Farbstoffen an lösliche Wollekeratin-Verbindungen.** (J. Colloid Sci. **14**, 300–307, 1959.)

Die Bindung von drei Farbstoffen ähnlicher Zusammensetzung (Orange II, Orange 2 G und Kristall Ponceau 6 R) an eine lösliche Keratinfraktion (*S*-Carboxymethylkeratin-2) wurde durch Gleichgewichtsdialyse bestimmt. Die Resultate sind in Molen des an 10000 g Eiweiß gebundenen Farbstoffes gegen dessen freie Gleichgewichtskonzentration dargestellt. Die Messungen wurden bei 2° und verschiedenem p_H-Wert und Ionenstärke durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß alle drei Farbstoffe ungefähr gleich stark gebunden sind, obwohl Orange II nur eine, die anderen Farbstoffe aber je zwei $-SO_3$-Gruppen besitzen. Die maximale Menge der gebundenen Farbstoffe war viel kleiner, als man es von den berechneten Äquivalenzmengen der analysierten Aminosäuren erwarten würde. Dieser Effekt wird durch die Annahme erklärt, daß die Guanidingruppen des Arginins im Eiweiß den Farbstoff nicht binden können.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Moore, W. R. und *A. M. Brown* (Polymer Res. Labs., Inst. of Technol., Bradford, Großbritannien). **Die Viskosität-Temperatur-Beziehungen in verdünnten Lösungen von Zellulose-Verbindungen. II. Die Viskositätszahl der Äthylzellulose.** (J. Colloid Sci. **14**, 343–353, 1959.)

Dis Viskosität sechs verschiedener Fraktionen ($M = 40000$–140000) von Äthylzellulose in Äthylmethylketon, Äthylacetat, Butylacetat, Benzol, Chloroform und Nitroäthan wurde im Temperaturbereich von 25° bis 60° mittels eines Kapillarviskosimeters bestimmt. Aus diesen Daten wurde die Viskositätszahl $[\eta]$ graphisch ermittelt und festgestellt, daß $[\eta]$ stark und ungefähr linear mit zunehmender Temperatur abnimmt. Der Temperaturkoeffizient ist anscheinend linear vom Molekulargewicht abhängig. Der Exponent a in der Gleichung $[\eta] = KM^a$ nimmt ein wenig mit zunehmender Temperatur ab, was eine Abnahme in der Kettenausstreckung andeutet. Die Resultate werden im Lichte verschiedener Molekularparameter diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Napjus, P. J. und *J. J. Hermans* (Univ. Leiden, Niederlande). **Elektrophorese, Leitfähigkeit und Viskosität der wäßrigen Lösungen von Carboxymethylzellulose in Anwesenheit von Natriumchlorid.** (J. Colloid Sci. **14**, 252–267, 1959.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit der Carboxymethylzellulose in verschiedenen isoionischen Verdünnungen wurde mittels eines *Tiselius-Svenssons*chen Apparates bei 25 ± 0,005° gemessen. Die für verschiedene Polymerkonzentrationen erhaltenen Werte wurden auf die Nullkonzentration extrapoliert. Die letzteren Werte sind nur wenig von der Ionenstärke abhängig. Aus den elektrophoretischen Beweglichkeiten wurde der Reibungsfaktor der Kettenteile, die eine Ladungseinheit tragen, berechnet und daraus der Radius der Glukoseeinheit abgeschätzt. Dieser beträgt ungefähr 1 Å für eine Glukoseeinheit. Weiterhin wurde dann mit demselben Reibungsfaktor der Radius der Makromoleküle aus der Viskosität berechnet. Der gefundene Wert (420 Å) ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der aus den

Lichtstreuungsmessungen erhalten wurde (500 Å). Eine Diskrepanz von 15% zwischen den für die Leitfähigkeit experimentell erhaltenen Daten und den berechneten Werten, die auf der *Debye-Hückel*schen Näherung begründet waren, konnte nicht erfolgreich erklärt werden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Rajalakshmi, N., S. R. Sivarajan und *R. D. Vold* (Dept. of Inorg. and Phys. Chem., Indian Inst. of Sci., Bangalore 3, Indien). **Die Viskosität der Lösungen des Natriumsalzes der aus der Kohle gewonnenen Huminsäure.** (J. Colloid Sci. **14**, 419–429, 1959.)

Vier verschiedene Huminsäurepräparate wurden aus Kohle hergestellt. Aus dem einen wurden das Pech und die Polysaccharide und aus dem zweiten auch das Lignin extrahiert. Zwei Präparate enthielten diese Substanzen. Die Natriumsalze wurden aus den Säuren durch die Neutralisation mit NaOH und Fällung durch Alkohol erhalten. Genaue Vorschriften wurden angegeben. Die Viskosität der reinen wässerigen Lösungen und NaCl-haltigen Lösungen wurde mittels eines Kapillarviskosimeters ermittelt. Alle vier Präparate zeigten sehr ähnliche Viskositätseigenschaften, die charakteristisch für lineare Polyelektrolyte sind. Daraus wird geschlossen, daß die von *Thiele* vorgeschlagene Struktur der Huminsäure (Kolloid-Z. **130**, 131, 1953) richtig sein müsse, d. h., daß deren Moleküle oder Aggregate viele Bindungen mit ziemlich freiem Rotationsvermögen besitzen. Weiterhin haben die Resultate ergeben, daß das Natriumsalz nur zum Teil dissoziiert ist. Die scheinbaren Dissoziationsgrade der verschiedenen Präparate wurden berechnet und werden angegeben.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Foster, J. F., P. Baronowsky und *M. R. Rachinsky* (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Einige Beobachtungen über den Komplex, der sich aus Pepsin und menschlichem Mercaptalbumin bildet.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 259–261, 1959.)

Es werden Untersuchungen beschrieben über Bildung und Stärke von Pepsin-Mercaptalbumin-Komplexen. Die Reinigungsmethoden für die Ausgangssubstanzen und der Einfluß der Dialysedauer werden gezeigt. Dialysiert man den fertigen Komplex längere Zeit gegen Na-Acetatlösung bei $p_H = 6{,}8$, so zeigt der Sedimentationsverlauf in der Ultrazentrifuge zwei Maxima; bei $p_H = 7$ und großer Dialysedauer treten ebenfalls zwei schlecht aufgelöste Maxima auf, die den Ausgangskomponenten zugeordnet werden können. Dies hängt eng zusammen mit der alkalischen Denaturierung des Pepsins. Komplexstärke und Assoziationsgrad sind nur gering. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Elliot, W. B., W. C. Hülsmann und *E. C. Slater* (Lab. of Physiol. Chem., Univ., Amsterdam, Niederlande). **Die Umwandlung von Cytochrom in Mitochrom.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 509–517, 1959.)

Es werden Methoden und Ergebnisse von spektroskopischen Messungen an Cytochromlösungen mitgeteilt. Im einzelnen wurde gefunden: Stehen Cytochrompräparate ($a + a_3$), die nach der Methode von *Smith* und *Stotz* erhalten wurden, bei 4°, so verlieren sie ihre a-Bande bei 605 mμ (Reduktion), dagegen wandert die γ-Bande von 445 mμ auf 422 mμ. Die Änderung des Spektrums ist begleitet vom Verlust der Cytochrom c-Oxydase-Aktivität. Eine ähnliche Veränderung trat auf bei Cytochrom b-Präparaten, die noch Cytochrom c_1 enthielten. Behandelte man diese Cytochrompräparate mit einer Kombination von CO und Cyanid, so wurden die Lagen der Maxima des reduzierten (mit CO) und des oxydierten (mit CN) Pigments mit denen des Mitochroms identisch (*Polis* und *Shmukler*). Mitochrom, das man erhielt, indem man von Cytochrom ($a + a_3$)-Präparaten ausging, enthielt ein modifiziertes Häm a, das ein Pyridinhämochromogen lieferte, dessen Maxima bei 425 mμ und 575 mμ liegen. Die Maxima des nativen Häm a liegen bei 430 mμ und 587 mμ. Die Mitochrompräparation von *Polis* und *Shmukler* enthielt sowohl Protohäm als auch modifiziertes Häm a. Es wird daher geschlossen, daß Mitochrom durch Umwandlung von Cytochrom gebildet wird.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Jones, R. T., W. A. Schroeder, J. E. Balog und *J. R. Vinograd* (Div. of Chem. and Chem. Engineering, California Institute of Technology, Pasadena 4, Cal. USA). **Die Grundstruktur des Hämoglobin H.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3161, 1959.)

An Hämoglobin H und A wurden bei Trypsinhydrolysaten merkliche Unterschiede festgestellt. Einige Peptide traten bei Hämoglobin H nicht auf. Die Vermutung, daß die Sequenzen in den β^H- und β^A-Ketten identisch seien, wird durch die berichteten Versuche über Hybridisierung und ^{14}C-Markierung bestätigt, ferner sind auch die α^A- und α^H-Ketten als identisch erkannt worden. Es wird hierzu bemerkt, daß damit Hämoglobin das erste Beispiel für ein Hämoglobin ist, das nur aus einer einzigen Art von Polypeptidketten aufgebaut ist.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Laskov, R., E. Margoliash, U. Z. Littauer und *H. Eisenberg* (Hebrew University Hadassah Med. School, Jerusalem, und Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel). **Hochmolekulare Ribonukleinsäure aus Rattenleber.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 247–248, 1959.)

Es wird eine Methode beschrieben, um RNS aus Rattenleber zu isolieren. Die Leber wird lebenden Tieren, die 48 h nicht gefüttert wurden, in Anästhesie entnommen und sofort nach der Entnahme in flüssiger Luft gefroren. Die Tiere dürfen wegen des Glykogengehaltes der Leber so lange keine Nahrung mehr aufgenommen haben. Die gefrorenen Stücke wurden kalt gepulvert und mit frisch destillierter Phenollösung extrahiert. Die Phenolphase wird wieder mit Äthylendiamintetraessigsäurelösung ausgezogen und hieraus die RNS mittels NaCl gefällt. Es waren auch andere Fällungsmittel, wie z. B. Alkohol, möglich, jedoch wurden mit NaCl die höchsten Molekulargewichte erreicht. Die Präparate zeigten im allgemeinen 4 Banden in der Ultrazentrifuge. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Marinetti, G. V., K. Temple und *E. Stotz* (Dept. of Biochem., Univ. of Rochester, School of Medicine and Dentistry, Rochester, N. Y., USA). **Bromolyse von Phosphatiden in organischen Lösungsmitteln.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3159, 1959.)

Es wurde versucht, Lysolecithin mittels Brom in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Methanol zu oxydieren. Hierbei trat jedoch im Gegensatz zu der Reaktion in wäßrigem Medium keine Oxydation, sondern eine unerwartete Bromolyse in Cholin und Lysophosphatidsäure ein. Eine

Oxydation war kaum nachzuweisen. Zur weiteren Untersuchung wurde dann mit ^{35}P-markiertem Phosphatid gearbeitet und vor allem die Reaktionszeiten bestimmt. Die Lysophosphatidsäure konnte isoliert und chromatographisch gereinigt werden. Sie enthielt dann noch 13,05% Brom. Diese Bromolyse kann die Diazomethanolyse bestens ergänzen bei Strukturuntersuchungen an Phosphatiden.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Nygaard, A. P. (Johan Throne Holst's Inst. for Ernaeringsforsking, Blindern, Oslo, Norwegen). **Hefe-Milchsäure-Dehydrogenase. 1. Reinigung und Reaktionseigenschaften.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 517–521, 1959.)

Milchsäure-Dehydrogenase mit einem Gramm Häm- und einem Gramm Flavin- auf 97,000 g Trockengewicht wurde dargestellt. Die Ausbeute betrug 4 mg/kg gepreßter Hefe. Die maximale Umsatzrate (Turnover number, TN) des hochgereinigten Präparates betrug 15,000/min (Mole Cytochrom *c*/Äquivalent Enzym). Die Umsatzrate mit 2,6 Dichlorphenolindophenol als Elektronenacceptor (TN_1) betrug 5,000/min. Das Verhältnis TN/TN_1 variierte von 1,8 bis 3,0 in sehr reinen Präparaten. Sehr kleine Zusätze von Phenazinmethylsulfat erhöhten die Reduktionswirkung auf Cytochrom *c* in Präparaten mit niedrigem TN/TN_1-Verhältnis. Das sehr reine Enzym ist unbeständig. Zwei Typen der Inaktivierung wurden beobachtet. In einigen Präparaten wurde die Reduktion des Hämanteils nicht beeinflußt, in anderen wurde das Häm schneller unreduzierbar, als die Inaktivierung des Enzyms fortschritt. Es wird geschlossen, daß das Häm bei der Reduktion von Cytochrom *c* abgespalten werden kann.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Ronwin, E. (Dept. of Biochem., Univ. of Alabama Med. Center, Birmingham, Ala., USA). **Das aktive Zentrum von Thrombin und Trypsin.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 326–332, 1959.)

Einige Anhaltspunkte über die Natur der Gruppen im aktiven Zentrum von Thrombin und Trypsin wurden erhalten aus Diagrammen der Änderungen von pK_m und log V_{max} mit dem p_H-Wert. Diese Kurven wurden sowohl beim freien Enzym als auch in Gegenwart von Ca^{2+} oder Ni^{2+} erhalten. Schließlich sind 3 oder mehr Gruppen in jedes aktive Zentrum einbezogen oder werden durch ES-Komplexbildung und nachfolgende Zersetzung angegriffen. Während die chemische Identität einiger Gruppen bei beiden Enzymen im allgemeinen als wahrscheinlich betrachtet wird, zeigen die Versuchsdaten die Individualität jedes Enzyms.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Takashima, S. und *R. Lumry* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn. USA). **Eine Bemerkung zur dielektrischen Dispersion von Lösungen von Pferdehämoglobin in Deuteriumoxyd.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 576–578, 1959.)

Angaben von *Takashima* und *Lumry* zeigten eine komplizierte Abhängigkeit der dielektrischen Parameter von wäßrigen Hämoglobin-Lösungen vom Grad der Sauerstoffbeladung. Ein qualitativ identischer Verlauf wurde nun auch in Deuteriumoxydlösung beobachtet. Der gefundene Verlauf könnte am besten durch Dissoziation der sauerstoffbeladenen Moleküle oder Assoziation dieser zu polymeren Aggregaten erklärt werden; diese Deutungen aber stehen im Widerspruch zu anderen experimentellen Befunden. Es wurde jeweils das dielektrische Inkrement und die mittlere dielektrische Relaxationszeit gemessen. Die überraschend schlechte Löslichkeit des Proteins in Deuteriumoxyd gegenüber Wasser ließ nur geringe Konzentrationen zu (max. 0,5%). Die Genauigkeit der Messungen ist daher 2–3mal geringer als in Wasser.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Vinograd, J. R., W. D. Hutchinson und *W. A. Schroeder* (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **^{14}C-Hybride von menschlichem Hämoglobin. 2. Die Identifizierung der abweichenden Seitenkette im Human-Hämoglobin S.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3168–3169, 1959.)

Es wird beschrieben, daß bei gemeinsamer Dissoziation und Rekombination von Hämoglobin *A* und *S* Hybride mit abweichenden Seitenketten auftreten können. Dies wurde einmal mittels Endgruppenbestimmung und zum zweiten durch Markierung mit ^{14}C festgestellt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Ziegler, K. und *H. Spoor* (Deutsches Wollforschungsinst. an der T.H. Aachen). **Aminosäurensequenzen in Seidenfibroin.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 138–142, 1959.)

Es wird die Trennung von Peptiden aus dem Chymotrypsinhydrolysat des amorphen Bereichs von Bombyx mori mittels Gegenstromverteilung und Hochspannungspapierelektrophorese beschrieben. Die Sequenz von drei saure Aminosäuren enthaltenden Peptiden konnte aufgeklärt werden. Von zwei weiteren Peptiden wird die Brutto-Aminosäurenzusammensetzung angegeben.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Anfinsen, C. B., G. Åquist, P. Cooke u. *B. Jönssen* (Lab. Cellul. Physiol., Nat Inst. of Health, Bethesda, Md. and Kemiska Inst., Stockholm, Schweden). **Eine Vergleichsstudie über die Strukturen der Pankreasribonukleasen von Rind und Schaf.** (J. Biol. Chem. **234**, 1118–1123, 1959.)

Oxydierte Präparate gereinigter Ribonukleasen, aus Schaf- und Rinderpankreas isoliert, wurden zu Vergleichsstudien der Papierchromatographie und der Hochspannungselektrophorese unterworfen. Die durch diese Trennung erhaltenen Peptidkomponenten wurden auf papierchromatographischem Wege in die einzelnen Aminosäuren zerlegt. Die Analysenergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen über die Gesamtsequenz überein.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Åqvist, E. G. u. *C. B. Anfinsen* (Lab. Cellular Physiol., Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Isolierung und Charakterisierung von Ribonukleasen aus Schafpankreas.** (J. Biol. Chem. **234**, 1112–1117, 1959.)

Acht Fraktionen mit Ribonukleaseaktivität wurden in Extrakten des Schafpankreas gefunden. Vier davon, mit I–IV bezeichnet, besitzen chromatographische Eigenschaften, die denen der Ribonukleasen aus Rinderpankreas ähnlich sind. Sie werden sowohl von dem Carboxyl-Harz-Kationenaustauscher, IRC 50 und von Carboxymethylzellulose unter gewöhnlichen Bedingungen stark adsorbiert. Die anderen 4 werden von Carboxymethylzellulose nicht adsorbiert. Sie können dagegen an dem Anionenaustauscher Diäthylaminoäthylzellulose auseinandergetrennt werden. Die

letzten 4 scheinen beim Passieren einer IRC 50-Harzsäule irreversibel in die ersteren umgeformt zu werden. Die genauen Vorgänge bei dieser Umwandlung sind noch unbekannt. Die sechs Ribonukleasen aus Schafpankreas, die untersucht wurden, enthalten alle NH_2-endständige Lysinreste. Diese Fraktionen zeigen im allgemeinen die gleichen Sedimentationseigenschaften wie die Hauptkomponenten aus Rinderpankreas. Die isoionischen Punkte aller Ribonukleasen aus Schafpankreas sind innerhalb der Fehlergrenze gleich (8,95 $\pm$ 0,04). Sie unterscheiden sich jedoch beachtlich von den Werten der Rinderribonukleasen A und B.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Erlanger, B. F., R. Boreck, S. M. Beiser u. *S. Liebermann* (Dept. Microbiol., and Gynecol., Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Steroid-Protein-Verbindungen. 2. Herstellung und Eigenschaften von Verbindungen aus Rinderserumalbumin und Progesteron, Desoxycorticosteron und Östron.** (J. Biol. Chem. **234**, 1090–1094, 1959.)

Drei Additionsverbindungen zwischen Steroid und Protein wurden synthetisiert. Es sind Verbindungen, bei denen Rinderserumalbumin kovalent an Derivate von Progesteron, Desoxycortison und Östron gebunden ist. Von diesen Verbindungen wurden die Ultraviolett- und Ultrarotspektren, sowie das isoelektrische Verhalten untersucht. Zwanzig Steroidreste werden kovalent von jedem Rinderserumalbumin-Molekül gebunden. Wie die bereits früher dargestellten Verbindungen wurden auch diese als Antigene in Kaninchen gefunden.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Malmström, B. G., J. R. Kimmel u. *E. L. Smith* (Lab. Hereditary and Dept. Biol. Chem. and Med. Univ. Utah, Salt Lake City, USA). **Aminosäurezusammensetzung und Aminosäureendfolge von Hefe-Enolase.** (J. Biol. Chem. **234**, 1108–1111, 1959.)

Eine quantitative Bestimmung der NH_2-Endgruppen von Hefe-Enolase wurde durchgeführt. Das Molekül besteht aus einer einzigen Peptidkette mit Alanin als NH_2-Endaminosäure. Die Aminosäurenendfolge ist Ala, Glyc (Val, Lys). Ferner wurde die Aminosäurezusammensetzung des Enzyms bestimmt. Der gefundene Aminosäuregehalt stimmt quantitativ mit dem Gewicht und dem Stickstoffgehalt des Proteins überein. Das Enzym enthält die allgemein vorkommenden Aminosäuren, ist jedoch frei von Cystein und Cystin. Trotz seines isoelektrischen Punktes im sauren Gebiet enthält das Protein mehr basische als saure Gruppen. Eine Anzahl der Histidinreste werden infolge Bildung von Wasserstoffbrücken in ihrer Reaktionsfähigkeit gehemmt, wodurch sie die tertiäre Struktur stabilisieren.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Othmer, D. F. u. *W. A. Jaatinen* (Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y. USA). **Extraktion von Sojabohnen. Der Mechanismus bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 543–546, 1959.)

Sojabohnenflocken verschiedener Dicke wurden mit neun Lösungsmitteln extrahiert. Die benötigten Geräte bestanden nur aus einer Waage, den Laborglasgeräten und einer Schüttelmaschine. Hexan ist das einzige Lösungsmittel, das bei einem Gehalt bis zu 20% Öl noch mit der gleichen Geschwindigkeit extrahiert wie reines Lösungsmittel. Die meisten anderen extrahieren schon bei einem Ölgehalt über 10% langsamer, wobei desto weniger Ölrückstand in den Flocken verbleibt, je weniger Öl im Lösungsmittel enthalten ist.

Der Mechanismus wird durch eine Funktion von Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität beschrieben, ähnlich wie sie als Term in der *Hagen-Poiseuille*schen Gleichung auftritt. Theorie und Behandlungsmethoden wurden verallgemeinert. Aus den erzielten Resultaten lassen sich direkte Angaben für die Konstruktion von Extraktionsapparaten entnehmen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Passaglia, E. u. *H. P. Koppehele* (Res. and Developm. Div., Amer. Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Die Dehnungsabhängigkeit der Spannungsrelaxation von Zellulosefäden.** (J. Polymer Sci. **33**, 281–289, 1958.)

Das Spannungsrelaxationsverhalten von isotropen und orientierten Zellulosefäden wurde bei 25° und 50°, bei 5%iger relativer Feuchte und einer Dehnung zwischen 0,5 und 5% untersucht. Man fand, daß die log Modul/log Zeit-Diagramme bei verschiedener Dehnung zwar verschieden waren, jedoch durch einfache Verschiebung in Richtung der log Zeit-Achse zur Deckung gebracht werden konnten. Es konnte so eine Einheitskurve für den Relaxationsmodul erhalten werden. Dieses gefundene Verhalten läßt sich möglicherweise durch eine Dehnungsabhängigkeit der Relaxationszeiten derart erklären, daß alle Relaxationszeiten die gleiche Dehnungsabhängigkeit besitzen. Aus den Einheitskurven werden generalisierte Relaxationsverteilungsfunktionen abgeleitet, die für isotrope Fäden beträchtlich breiter sind als für orientierte.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ram, J. S. u. *P. H. Maurer* (Dept. of Pathology, Univ., School of Med., Pittsburgh, Pa., USA). **Modifiziertes Rinderserumalbumin. 7. Untersuchungen über die Rolle der freien Carboxylgruppen des Proteins bei der Wechselwirkung mit seinen Antikörpern.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 223–232, 1959.)

Der Einfluß von Veresterung (Methylierung) des Rinderserumalbumins (RSA) auf die Wechselwirkung mit seinen Antikörpern wurde untersucht. Die Abnahme der Anzahl der freien Carboxylgruppen des Antigens durch die Methylierung hatte gleichfalls eine Abnahme in der Präzipitin-Reaktion zur Folge. Ein Derivat, bei dem über 50% der Carboxylgruppen modifiziert waren, präzipitierte nicht mit bestimmten RSA-Antiseren, reagierte jedoch mit dessen Antikörpern unter Bildung löslicher Komplexe, wie durch Fixierung von Komplement und einige physiologische Teste gezeigt werden konnte. Wurde methyliertes RSA entestert durch Bebrütung in alkalischer Lösung und zur Reaktion mit Anti-RSA gebracht, so trat die Präzipitin-Reaktion zu 60% des Ausmaßes bei der homologen Reaktion erneut auf. Daraus ist zu schließen, daß die freien Carboxylgruppen des RSA nicht entscheidend an der Primärreaktion mit seinen Antikörpern beteiligt sein können, daß sie jedoch für die Präzipitinreaktion wesentlich sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rejnek, J. u. *F. Skvaril* (Inst. f. Hämatologie u. Bluttransfusion, Praha, ČSR). **Untersuchung der Einwirkung von Metallen auf Plasmaeiweißstoffe. 3. Isolierung der α- und β-Globulinfraktionen aus der Äthanol-Fraktion II + III.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1327–1330, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur Isolierung der α- und β-Globulinfraktionen aus der nach Isolierung von γ-Globulin mittels Zink- und Aluminiumsalzen zurückbleibenden Fraktion. Auf diesem Wege konnten α- und β-Globuline isoliert werden, die sich bei der Immuno-Elektrophorese als sehr reine Präparate erwiesen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rhodes, M. B., N. Bennett u. *R. E. Feeney* (Dept. of Biochem. u. Nutrition, Coll. of Agriculture, Univ. of Nebraska, Lincoln, Neb., USA). **Das System Flavoprotein-Apoprotein des Eiklars.** (J. Biol. Chem. **234**, 2054–2060, 1959.)

Durch aufeinanderfolgende Anwendung der Ionenaustauscher Diäthylaminoäthyl-Zellulose und Carboxymethyl-Zellulose konnten ein Flavoprotein und das ihm entsprechende Apoprotein direkt aus Hühnereiklar isoliert und in reiner Form gewonnen werden. Das Eiklar enthielt 0,9% einer annähernd gleichen Mischung aus Flavoprotein und Apoprotein. Bei der Flavin-Hälfte handelt es sich um Riboflavin, und sämtliches Riboflavon des Eiklars war anscheinend wie das Flavoprotein gebunden. Das Protein enthielt 0,8% Phosphor, wovon sich die überwiegende Menge enzymatisch entfernen ließ, ohne daß dadurch die Flavin-Bindungsfähigkeit beeinflußt wurde. Das Molekulargewicht betrug zwischen 32000 und 36000. Riboflavin war dichter gebunden als Riboflavinphosphat, Flavin-Adenin-Dinukleotid oder 7 andere untersuchte Analogen. Modifizierung der Kohlenhydratgruppe in der 9-Stellung verringerte die Bindung stärker als Methylierung in der 3-Stellung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sedláček, B. (Physik.-chem. Abtl., Chem. Inst., Tschechoslov. Akad. d. Wiss. Praha, ČSR). **Über die Interaktionen von Eiweißstoffen. 11. Interaktion Trypsin-wärmedenaturiertes Albumin.** (Coll. Czech.-Solv. Chem. Commun. **24**, 1619–1624, 1959.)

Bei der Verfolgung der Reaktion durch Lichtstreuungsmessungen wurde festgestellt, daß bei der enzymatischen Spaltung von wärmedenaturiertem menschlichen Serumalbumin durch Trypsin neben der Spaltungsreaktion auch die Bildung von Aggregaten eintritt die größer sind, als die in der Lösung des wärmedenaturierten Albumins vorhandenen aggregierten Teilchen. Dieser Aggregationsprozeß ist ziemlich reversibel: durch Erwärmen der Lösung auf höhere Temperatur (80°) tritt wieder Desaggregation der Teilchen ein, die sich nach Abkühlen und längerem Stehen wieder erneut zu größeren Aggregaten zusammenballen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steel, A. E. (Biochem. Dept., Killingbeck Hosp., Leeds, Großbritannien). **Viskosität der Lösungen von Makroglobulinen und Euglobulinen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 503–506, 1959.)

An den Lösungen von 7 Euglobulinen wurden Viskositätsbestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. In fünf Fällen wurde ein Vergleich mit Messungen in der Ultrazentrifuge durchgeführt. Der p_H-Einfluß auf die Viskosität von Globulinlösungen wurde gleichfalls untersucht. Durch Behandlung mit Mercaptoäthanol konnte die Viskosität einer Makroglobulinlösung erniedrigt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Štokrová, Š. u. *B. Sedláček* (Physik.-chem. Abtl., Chem. Inst., Tschechoslov. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über die Interaktionen von Eiweißstoffen. 10. Das Verhalten menschlichen Serumalbumins in sauren Lösungen; elektrophoretische Studie.** (Coll. Czech.-Slov. chem. Commun. **24**, 1520–1524, 1959.)

Serumalbumin vom Menschen wurde in Citratpuffern von p_H-Wert 3,2 bis 4,2 elektrophoretisch untersucht. Dabei fand man, daß sich das Serumalbumin in diesem p_H-Bereich in zwei oder mehrere Komponenten aufspaltet, die schneller wandern als die ursprüngliche einheitliche Komponente bei $p_H = 4{,}2$. Mit Absinken der p_H-Werte steigt der Anteil der schneller wandernden Komponente laufend an, bis bei $p_H = 3{,}2$ nur noch eine einzige schneller wandernde Komponente vorliegt. Der beobachtete Effekt wird durch das Auftreten von Komplexen zwischen Serumalbumin und Citrat gedeutet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Vodrážka, Z. (Inst. für Hämatologie u. Bluttransfusion, Praha, ČSR). **Über die Interaktionen von Eiweißstoffen. 8. Die Interaktionen von Serumalbumin mit Zinkionen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 1045–1053, 1959.)

Die Beobachtungen von *Gurd* u. *Goodman* (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 670, 1952) über die Bindung von Zinkionen an Serumalbumin in neutralem Medium konnten mittels Gleichgewichtsdialyse und auf polarographischem Wege bestätigt werden. Solches Serumalbumin, desen Histidingehalt durch sensibilisierte Photooxydation herabgesetzt war, konnte Zinkionen nur noch in geringem Maße binden. Daraus folgt, daß im neutralen Medium die Imidazolkerne als Bindungsträger fungieren. Bei p_H-Werten über 9 wird Zinkhydroxyd unter Bildung polarographisch aktiver Komplexe aufgelöst. Es wird vermutet, daß die Bindung der Zinkionen an ungefähr 40 Zentren der Proteinmolekel eintritt und Aminogruppen die hauptsächlichen Träger der Bindung sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Steiner, R. F. und *R. F. Beers*, jr. (Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md., und Children's Hospital, Inc. Baltimore, Md., USA). **Polynucleotide. 7. Wechselwirkung von Polyriboadenylsäure mit Polyribouridylsäure.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 470 bis 481, 1959.)

Es wurde gefunden, daß der geordnete Komplex, der durch Wechselwirkung zwischen Polyriboadenylsäure und Polyribouridylsäure gebildet wird, bei p_H-Werten $< 4{,}5$ und > 10 dissoziiert. Die Dissoziation ist in vieler Hinsicht der Denaturierung der Desoxyribonukleinsäure in saurem oder alkalischem Medium analog. Die Wechselwirkung von Polyriboadenylsäure und Polyribouridylsäure wurde als reversibel nachgewiesen.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Atherton, N. M., H. Melville u. *D. H. Whiffen* (Chem. Dept., Univ., Birmingham, Großbritannien). **Untersuchungen der Elektronenspinresonanz an eingeschlossenen Radikalen in Polymerisaten.** (J. Polymer Sci. **34**, 199–207, 1959.)

Zur Verfolgung der Radikalkonzentration bei der Copolymerisation von Methylmethacrylat und Glykoldimethacrylat, sowie zur Verfolgung des Verschwindens der Radikale wurde die Messung der Elektronenspinresonanz angewandt. An Hand der Ergebnisse wird ein qualitatives Bild vom Vorgang des Radikaleinschlusses gegeben. Weiter wird gezeigt, daß die Allylgruppe im Allylmethacrylat vergleichsweise wenig reaktionsfähig ist und weder an der Polymerisation dieses Monomeren noch an der Copolymerisation mit Glykoldimeth-

acrylat in größerem Ausmaß teilnimmt. Der Unterschied der Elektronenspinresonanzspektren von Acrylnitril und α-Methylacrylnitril weist auf den Einfluß einer Methylseitengruppe an der Kette hin. Ähnliche Ergebnisse liefern Untersuchungen an γ-bestrahlten Acrylaten und Methacrylaten.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Berlin, A. A. (Lab. of High Molecular Weight Compounds, Moskau, USSR.). **Über bestimmte Entwicklungsrichtungen bei der Synthese und der praktischen Anwendung von Pfropfmischpolymeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 371–379, 1959.)

Die Synthese von Pfropfmischpolymeren durch Wechselwirkung von Polymeren mit Monomeren wurde in den Jahren 1946–47 entwickelt und technisch angewandt. Später wurden Pfropfmischpolymerisationsmethoden unter Anwendung ionisierender Strahlung, auf Grund der Wechselwirkungen funktioneller Gruppen von Makromolekülen mit monomeren und polymeren Substanzen und durch Polymerisationsauslösung durch Makroradikale beschrieben. Die heutigen Darstellungsmethoden von Pfropfmischpolymerisaten erzeugen Produkte sowohl mit verzweigten als auch dreidimensional aufgepfropften Strukturen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Blanchard, A. F. und *P. M. Wootton* (Dunlop Res. Centre, Birmingham, Großbritannien). **Verknäuelung und andere sterische Effekte bei quervernetzten Polymeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 627 bis 649, 1959.)

Die Beziehungen zwischen Elastizitätsmodul, Quellungsgleichgewicht und Vernetzungsgrad langkettiger Polymere wurden untersucht. Unter Berücksichtigung der beschränkten freien Beweglichkeit der Polymerketten durch Verschlingung und andere sterische Effekte wird eine neue Theorie des Elastizitätsmoduls entwickelt. Die theoretische Behandlung der Abhängigkeit des Moduls vom Quellungsgleichgewicht führt zu einer Möglichkeit, mit Hilfe der Ermittlung der Vernetzungsstellen nach *Moore* und *Watson* die sterischen Effekte absolut zu berechnen. Durch Messung des Moduls und des Quellungsgleichgewichts in einem weiten Vernetzungsbereich kann ein Maß für die Biegsamkeit der Moleküle und ein Wert für den Löslichkeitsparameter erhalten werden. Es wird gefunden, daß μ für Peroxydvulkanisate von Naturkautschuk konstant ist, während bei Schwefelvulkanisaten nur im niederen Polymerisationsbereich Konstanz von μ zu beobachten ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Eppe, R., E. W. Fischer u. *H. A. Stuart* (Inst. f. physikal. Chem., Univ. Mainz). **Morphologische Strukturen in Polyäthylenen, Polyamiden und anderen kristallisierenden Hochpolymeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 721–740, 1959.)

Läßt man Niederdruckpolyäthylen aus Lösung in dünnsten Filmen kristallisieren, so entstehen lamellen- bzw. fibrillenartige Einkristalle, in denen die Molekülketten senkrecht zur Lamellenebene bzw. zur Fibrillenlängsrichtung stehen. Auch bei der Kristallisation von „bulk-material" kann die Lamellenstruktur nachgewiesen werden. Fibrillen und Lamellen stellen eine unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen entstehende morphologische Grundform dar. Molekülfaltung und Entstehung von Lamellen konstanter Dicke werden durch die Diskussion eines bestimmten Keimbildungsmechanismus erklärt. Auch bei der Kristallisation von Polyurethan aus dem Glaszustand entstehen, wie man elektronenmikroskopisch und im Röntgenkleinwinkeldiagramm verfolgen kann, morphologische Grundformen. Im amorphen Terylen bilden sich bei Temperaturen von 110° Sphärolithe, deren Wachstum sich im Lichtmikroskop beobachten läßt. Offenbar besitzen die Molekülketten schon weit unterhalb des Schmelzbereichs eine viel größere Beweglichkeit, als bisher angenommen wurde.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Gubler, M. G. u. *A. J. Kovacs* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Die Struktur von Polyäthylen, als Mischung von n-Paraffinen betrachtet.** (J. Polymer Sci. **34**, 551–568, 1959.)

Das spezifische Volumen von Hochdruck-, *Ziegler*- und *Marlex*-Polyäthylenen wurde nach verschiedenen thermischen Behandlungen durch Dilatometrie zwischen — 35° und 175° gemessen. Nach Ermittlung und Diskussion der Parameter, die den Kristallinitätsgrad X des Polyäthylens bestimmen, wurde versucht, die Änderung von X mit der Temperatur zu der molekularen Struktur in Beziehung zu setzen. Unter der Annahme, daß eine bestimmte Temperatur T den Schmelzpunkt eines linearen Paraffins mit N Kohlenstoffatomen entspricht, ist es möglich, N in Abhängigkeit von X auszudrücken und so die Verteilung und den Mittelwert der Kettenlängen des kristallinen Anteils zu bestimmen. Falls die Polyäthylenkette aus aufeinanderfolgenden kristallinen und amorphen Gliedern gebildet wird, läßt sich die Durchschnittsperiode bestimmen. Enthält jede der Perioden mindestens eine Methylgruppe, so kann man das Verhältnis CH_3/CH_2 in den drei Polyäthylenarten bestimmen. Aus dem Vergleich der theoretischen Berechnung mit Ergebnissen von Infrarot-Analysen geht hervor, daß die Übereinstimmung mit der Theorie um so besser ist, je weniger verzweigt das Polymer ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Meyerhoff, G. und *M. Cantow* (Inst. f. Physikal. Chem., Univ. Mainz). **Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen unverzweigter und verzweigter Polystyrole.** (J. Polymer Sci. **34**, 503–516, 1959.)

Aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen wurde für Polystyrole die genaue Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl, die zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen notwendig ist, ermittelt. Während Polystyrole niedrigen und normalen Molekulargewichts nur geringen bzw. keinen merklichen Verzweigungseinfluß aufweisen, wird bei Molekulargewichten > 500000 die Viskositätszahl durch Verzweigung beträchtlich vermindert, wobei sich isotaktisches Polystyrol von gewöhnlichem ataktischen, das immer etwas verzweigt ist, durch sein dem ideal unverzweigten Polystyrol ähnliches Verhalten unterscheidet. Durch Kombination der Viskositätstheorie von *Debye-Bueche* mit der Konfigurationsstatistik von *Zimm-Stockmayer* wurde die Beziehung $[\eta] = f(M)$ erhalten, die durch Untersuchung von Polystyrolen in Toluol überprüft wurde. Bei größer werdendem Verzweigungseinfluß, wie er bei den höheren Präparaten auftritt, ist die Viskositätszahl kein Maß mehr für das Molekulargewicht, so daß man mit Hilfe der Lichtstreuung Molekulargewichte bestimmen muß. Die sich ergebenden Molekulargewichtsverteilungen werden diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Natta, G. (Inst. Chim. Industr. del Politecnico, Milano, Italien). **Eigenschaften von isotaktischen, ataktischen und Stereoblock-Homopolymeren, statistischen und Blockcopolymeren von α-Olefinen.** (J. Polymer Sci. **34**, 531–549, 1959.)

Durch die Untersuchung verschiedener Methoden der Molekulargewichtskontrolle bei der stereospezifischen Polymerisation von α-Olefinen wurde ein besseres Verständnis der Natur der koordinativen ionischen Katalyse gewonnen. Der Einfluß einiger chemischer und physikalischer Faktoren auf den sterischen Aufbau der Polymeren wurde ermittelt und eine kinetische Interpretation der Stereoblockpolymeren vorgeschlagen. Eine kontinuierliche Änderung der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Länge der sterisch homogenen Abschnitte bei Stereoblockpolymeren konnte festgestellt werden. Diese Länge steht in Beziehung zu der Anzahl von sterischen Unregelmäßigkeiten in der Kette.

Zur Darstellung von Blockpolymeren aus verschiedenen Monomeren wird eine neue Methode beschrieben. Durch die Anwesenheit langer Abschnitte gleichartiger Monomerer weisen diese Copolymere Anzeichen von Kristallinität auf, unterscheiden sich jedoch von physikalischen Mischungen von Homopolymeren und von statistischen Copolymeren. Die Herstellung statistischer Copolymere, insbesondere Äthylen-Propylen-Copolymere, wurde untersucht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Thompson, A. B. (Fibres Div., Imp. Chem. Ind. Ltd., Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Spannungsinduzierte Kristallisation in Polyäthylenterephthalaten.** (J. Polymer Sci. **34**, 741–760, 1959.)

Wird ein Faden aus amorphem Polyäthylenterephthalat bei erhöhter Temperatur unter großer Spannung gedehnt, so tritt weitgehend Kristallisation des Polyäthylenterephthalats ein. Zur Beschreibung dieses Verhaltens wurde unter Einführung verschiedener Vereinfachungen eine auf der *Maxwell*schen Gleichung beruhende Modelltheorie der Viskoelastizität entwickelt. Aus experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß diese Theorie vernünftige Näherungslösungen der erhaltenen Ergebnisse liefert und die aus den unterstellten Annahmen abgeleiteten Gleichungen eine erste Näherung für den Verlauf der spannungsinduzierten Kristallisation geben. Es findet offenbar eine extrem schnelle Kristallisation von einem Keim zu einer kleinen Struktureinheit statt, wobei die Dichte der Keimbildung von der Spannung abhängig ist. Parallelversuche an Sphärolithstrukturen zeigen, daß die Spannungsinduktion und das rasche Wachstum von Keimen zu kleinen Struktureinheiten auch hier die wesentlichen Merkmale der Kristallisation sind. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Willbourn, A. H. (Res. Dept., Plastics Div., Imperial Chem. Ind., Ltd., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Polymethylen und die Struktur von Polyäthylen: Eine Untersuchung des Wesens und der Einflüsse der Verzweigung von kurzen Ketten.** (J. Polymer Sci. **34**, 569–597, 1959.)

Lineare und verzweigte Polymethylene wurden als Modellverbindungen dargestellt, um Methoden zur Bestimmung von Zahl und Länge der Verzweigungen in Polyäthylen zu entwickeln. Mit Hilfe von deuterierten Butylseitengruppen wurde auf dem Wege der direkten Deuteriumbestimmung und der massenspektroskopischen Analyse die Anzahl der in den Polymeren vorhandenen Seitengruppen bestimmt. An Hand der Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde eine neue Infrarotmethode eingeführt, die die Bestimmung der Gesamtzahl der Methyl- und besonders der Butylgruppen ermöglicht. Dies geschieht durch eine Kompensationsmethode mit festen Proben in einem Doppelstrahlspektrometer. Die Methode wurde auch auf die Bestimmung der Äthylverzweigungen ausgeweitet. Die Ergebnisse bestätigen frühere Annahmen, nach denen in Polyäthylen niedriger Dichte hauptsächlich Äthyl- und Butylverzweigungen vorliegen. Der Einfluß von Zahl und Länge der Verzweigungen auf den Kristallinitätsgrad, den Schmelzpunkt der Kristallite, die Dichte, die Oxydationsgeschwindigkeit und die dynamisch-mechanischen Eigenschaften werden erläutert und diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F. (Div. of Physic. Biochem., Naval Med. Res. Inst., Nat. Naval Med. Center, Bethesda, Md., USA). u. *R. F. Beers.* **Polynukleotide. 5. Titration und spektralphotometrische Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen synthetischen Polynukleotiden und verschiedenen Farbstoffen.** (Arch. Biochem. Biophys. **81**, 75–92, 1959.)

Acridinorange und Methylenblau zeigen eine auffallende Änderung im sichtbaren und ultravioletten Absorptionsspektrum bei Gegenwart von Polyriboadenylsäure und Polyribocytidylsäure. Die Monomeren der beiden Säuren zeigen diese Reaktion nicht. Im Falle der Polyriboadenylsäure scheint die Bindung von Acridinorange die strukturellen Veränderungen dieses Polymeren in saurem pH-Bereich zu verhindern.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Kawai, W. u. *S. Tsutsumi* (Fac. of Engineering, Osaka Univ., Miyakoyima-ku, Osaka, Japan). **Chemische Reaktionen von Polypropylen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 780–783, 1959.)

Die chemischen Reaktionen eines nach dem Verfahren von *Natta* hergestellten Polypropylenpräparats wurden untersucht. Der mit *n*-Heptan extrahierbare Teil wurde Bromierung und der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ausgesetzt. Auch wurde das Polymer mit Styrol gepfropft. Das bromierte Polypropylen zeigte jedoch nicht die isotaktische Kristallinität, wie die Röntgenstrahlenanalyse ergab. Flüssiges Polypropylen (d. h. der mit Diäthyläther extrahierbare Anteil) wurde der Epoxydierung einer Doppelbindung am Ende der Polymerenkette unterzogen unter Verwendung von Perbenzoesäure in Chloroformlösung.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Joussot-Dubien, J. (Lab. de Chimie Physique, Fac. des Sciences de Bordeaux, Frankreich). **Magnetische Untersuchung der Orientierung der Molekelketten in gestrecktem Polystyrol.** (J. Chim. Phys. **56**, 513–516, 1959.)

Das bei der Radikalreaktion von Styrol entstehende Polystyrol ist stets ein amorphes Produkt; die Orientierung der Makromolekeln ist darin beliebig. Dem Produkt läßt sich jedoch eine teilweise Ordnung aufzwingen, wenn man das Polymer bei einer Temperatur von etwa 80° streckt. Bei plötzlicher Abkühlung bleibt dann die so gewonnene Ordnung auch bei Raumtemperatur erhalten. Durch die Schaffung einer Vorzugsrichtung der makromolekularen Ketten tritt anstelle der statisti-

schen Anisotropie, die anfangs vorhanden ist, eine Anisotropie für die Mehrzahl der physikalischen Eigenschaften der Substanz: für die mechanischen Eigenschaften, die optischen, magnetischen usw. Es wurde nunmehr versucht, den Orientierungsgrad der molekularen Ketten des gestreckten Polystyrols durch Messung der magnetischen Anisotropie der Fäden des Polymers zu ermitteln. Polystyrol ist zum Nachweis dieses Effektes besonders geeignet, da die die Kette aufbauenden monomeren Gruppen stark anisotrop sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McCall, W., D. C. Douglass u. *E. W. Anderson* (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill. N. J., USA). **Diffusion in Äthylen-Polymeren.** J. Chem. Physics **30**, 771–773, 1959.)

Für zwei niedrigmolekulare Fraktionen (Molekulargewichte: 4100 und 5800) eines linearen Polyäthylens wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten gemessen. Die Aktivierungsenergie für die Fraktion mit Molekulargewicht 4100 betrug 5,3 kcal/Mol, was nahe dem Wert von 5.6 kcal/Mol liegt, der für n-$C_{32}H_{66}$ gefunden wurde. Bei 150° ergibt sich für diese Fraktion $D = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec; da die Dimension 10^{-7} nahe der unteren Erfassungsgrenze liegt, so ist die Aktivierungsenergie in diesem Falle wahrscheinlich nicht genau genug bestimmt. Der Diffusionskoeffizient für die Fraktion mit Molekulargewicht 5800 beträgt $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec bei 150°. Diese Ergebnisse zeigen, daß folgendes Gesetz gilt: $D = kn^{-5/3}$. Hierin bedeutet D den Selbstdiffusionskoeffizienten für das normale Paraffin C_nH_{2n+2}, K eine temperaturabhängige Konstante, deren Werte z. B. betragen: $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm²/sec bei 200° und $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm²/sec bei 150°.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Néel, J. u. *H. Buc* (Lab. de Chimie Macromoléculaire École Supérieure de Physique et Chimie, Paris, Frankreich). **Untersuchung von ternären Lösungen: das System Polyvinylalkohol/Wasser/Mineralsalz. Viskosimetrische Prüfung der Deformationen der Makromolekeln, die den elektrischen Feldern von Ionen ausgesetzt sind.** (J. Chim. Phys. **56**, 584–592, 1959.)

Es ist bekannt, daß die die Variation der relativen spezifischen Viskosität wäßriger Lösungen von Polyelektrolyten in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergebenden Kurven deformiert werden, sobald die Ionenstärke des Mediums durch die Einführung von Mineralsalzen verändert wird. Im Falle von nichtionisierbaren Polymeren, wie z. B. Polyvinylalkohol, tritt ein weiterer, ähnlicher, jedoch nicht so intensiver Effekt auf, was beweist, daß Erscheinungen dieser Art nicht ausschließlich an den Makroionen-Charakter der in der Lösung vorliegenden organischen Verbindung gekoppelt sind. Man findet hierfür eine Deutung, wenn man einerseits die Konzentrationsschwankungen in der ternären Lösung betrachtet, andererseits die Veränderung der Gestalt des Makromoleküls in der Lösung, die durch eine Modifizierung der Verteilung oder die Verschiebung der rotationsfähigen Glieder innerhalb der Kette hervorgerufen sein können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ribeyrolles, P., A. Guyot u. *H. Benoit* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Physikalisch-chemische Untersuchung der Eigenschaften eines Polybutadiens in Lösung.** (J. Chim. Phys. **56**, 377–386, 1959.)

Ein unter Verwendung eines heterogenen Katalysators auf der Basis von Chromoxyd und Lithium-Aluminiumhydrid polymerisiertes Polybutadien wurde durch Fraktionierung, Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen untersucht. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Polydispersität und zur Steuerung der Fraktionierung werden miteinander verglichen und diskutiert. Die für das Gesamtpolymer und die durch fraktionierte Fällung erhaltenen Fraktionen gewonnenen Viskositätszahlen und Lichtstreuungswerte lassen den Schluß zu, daß der verwendete Katalysator die Polymerisation des Polybutadien zu einer linearen Molekelstruktur begünstigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shishido, S. u. *Y. Ito* (Fac. of Sci., Niigata Univ., Nishioohata, Niigata-shi, Niigata, Japan). **Die Spinnfähigkeit von Flüssigkeiten. 4. Die Spinnfähigkeit beim Abtropfen. (2. Teil).** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 587–589, 1959.)

Experimentell untersucht wurden die Einflüsse von Durchmesser der Tropfröhren, der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und der Kettenlänge des verwendeten linearen Polymeren auf die Spinnfähigkeit. Außerdem wurde nach der Tropfmethode der Zusammenhang zwischen der Spinnfähigkeit und dem *Bingham*-Fließen ermittelt. Die Spinnfähigkeit nimmt mit wachsendem Durchmesser von 4,0 bis 9,2 mm zu. Es ergab sich kein Hinweis dafür, daß die Spinnfähigkeit von der Oberflächenspannung oder der Kettenlänge (Oberflächenspannungen von 21 bis 45 dyn/cm und Kettenlängen von 26 bis 974 Struktureinheiten wurden untersucht) abhängt. Die Spinnfähigkeit einer Suspension von Polyvinylchlorid in Chlorparaffin ist in der Hauptsache durch die plastische Viskosität des *Bingham*-Fließens bedingt. Die Beziehung zwischen der Spinnlänge und der plastischen Viskosität ist sehr ähnlich derjenigen, die für das *Newton*sche Fließen gilt. Diese Tatsachen lassen vermuten, daß die Spinnfähigkeit einer untersuchten Probe durch das Sprühfließen der Flüssigkeit bedingt ist und sich aus den hydrodynamischen Gesetzen erklären läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shishido, S. u. *Y. Ito* (Fac. of Sci., Niigata Univ., Nishioohata, Niigata-shi, Niigata, Japan). **Die Spinnfähigkeit und Strukturviskosität. 5. Die Spinnfähigkeit und Strukturviskosität.** (J. chem Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 589–593, 1959)

Die Verspinnbarkeit einer 10%igen wäßrigen Lösung von Polyvinylacetat wurde untersucht mit dem Ziel der Aufklärung des Zusammenhanges dieser Eigenschaft mit der Strukturviskosität der Flüssigkeit. Die erzielten Ergebnisse wurden mit der Verspinnbarkeit *Newton*scher Flüssigkeiten verglichen. Die Spinnfähigkeit von wäßrigen Polyvinylacetatlösungen läßt sich durch eine Gleichung ausdrücken, die sich ergibt, wenn man die Differentialviskosität dieser Flüssigkeit für das Viskositätsglied in die Gleichung für die Spinnfähigkeit von *Newton*schen Flüssigkeiten einsetzt Aus der Gesamtuntersuchung ergibt sich, daß der Wert für die Schergeschwindigkeit und die Spannung beim Verspinnen jeweils einen weiten Bereich umfassen, ferner, daß sich die Spinnfähigkeit der Flüssigkeiten entsprechend den Gesetzen der Hydrodynamik erklären läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Bayer, E. (Inst. f. organ. Chem. d. Techn. Hochsch. Karlsruhe) und *F. Anders.* **Biologische Objekte als Detektoren zur Gaschromatographie.** (Naturwiss. **46**, 380, 1959.)

Statt wie üblich die aus den Trennsäulen austretenden Gase durch ihre physikalischen Eigenschaften zu messen, kann man bei der Gaschromatographie tierischer Sexualstoffe oder anderer biologisch wirksamer Verbindungen die Reaktion des biologischen Objektes zur Stoffcharakterisierung verwenden; Schema der Versuchsanordnung und Befunde werden mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Polson, A. (Virus Res. Unit, Dept. of Pathol., Univ. of Cape Town, Südafrikanische Union). **Ein Diffusionsapparat für mehrere Simultanversuche.** (Science Tools **6/1**, 4–5, 1959.)

Die mehrere Konstanten nebeneinander aufzeigende Diffusionszelle vermeidet Nachteile, wie großes Probenvolumen, Fettverschmutzung an den Fenstern usw., benötigt nur Flüssigkeitsmengen von weniger als 2 ml und kann bei gleichzeitiger Messung einer Referenzsubstanz auch Apparatekonstante und Faktoren, wie Viskosität, Temperatur und Diffusionszeit, unberücksichtigt lassen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hughes, T. H. (Fuel Res. Stat., East Greenwich, London, Großbritannien). **Eine verbesserte Methode zur Herstellung von Vorrichtungen zur Messung der spezifischen Oberfläche mittels der Permeabilität von Luft.** (J. Appl. Chem. **9**, 360–363, 1959.)

In der Apparatur von *Lea* u. *Nurse* (Trans. Inst. chem. Engrs. **25**, Supplement 47, 1957), sowie in der Apparatur von *Rigden* (J. Soc. chem. Ind. **62**, 1, 1943) zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Pulvers wird die Zeit gemessen, die ein bestimmtes Luftvolumen zum Durchströmen einer bestimmten Füllung der Apparatur mit der betreffenden Substanz benötigt. Letztere Apparatur wurde nunmehr in verschiedener Hinsicht verbessert, insbesondere wird eine andere Form der Permeabilitäts-Röhre verwendet, die aus transparentem Kunstglas hergestellt ist. Es wird auch eine einheitliche Packung der Testpulver garantiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Isemura, T. u. *Y. Mukohata* (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Osaka Univ., Nakano-shima, Kita-ku, Osaka, Japan). **Untersuchungen an Biokolloiden mittels elektrischer Doppelbrechung. 1. Apparatur und vorläufige Untersuchungen an Bentonit und Tabakmosaikvirus.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 657–661, 1959.)

Eine Apparatur zur Messung der elektrischen Doppelbrechung wurde entwickelt, die die Variation des Elektrodenabstandes ermöglicht. Unter Verwendung dieser Apparatur wurden die Rotations-Diffusions-Koeffizienten von Bentonit und Tabakmosaikvirus bestimmt. Der auf diesem Wege ermittelte Durchmesser der Bentonitteilchen stimmt ziemlich gut mit demjenigen überein, der sich bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung ergibt. Man fand, daß die Tabakmosaikvirusmolekeln di- und trimer sind, wobei eine Assoziation an den Partikelenden erfolgt. Diese Assoziation läßt sich durch thermische Vorbehandlung vor der Messung beeinflussen. Anwendungsmöglichkeiten der Apparatur sind: Bestimmung der Konzentration bestimmter Polymeren, Untersuchung der elektrischen und optischen Eigenschaften, Bestimmung des Rotations-Diffusionskoeffizienten, Ermittlung von Größe und Gestalt polymerer Molekeln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rappaport, F. u. *M. Rabinovitz* (Dept. of Biochem., Beilinson Hosp., Petah-Tiqvah, u. Dept. of Hematology, Hadassah Hosp , Tel-Aviv, Israel). **Eine einfache Elektrophorese-Apparatur.** (Clin. Chim. Acta **4**, 531–534, 1959.)

Eine unter Verwendung einfachster Hilfsmittel zusammenstellbare Elektrophorese-Apparatur wird beschrieben Diese arbeitet bei niedriger Spannung (etwa 50 bis 60 V). Besondere Anwendungsgebiete sind: die Analyse der Serumproteine, Lipoproteine und zur Trennung von Hämoglobinen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rybnikář, F. (Forsch.-Inst. f. Gummi- u. Kunststoff-Technologie, Gottwaldov, ČSR). **Messung der Übergangstemperaturen von Polymeren mittels der penetrometrischen Methode.** (Coll. Czech. Slov. Chem. Commun. **24**, 1200–1205, 1959.)

Bei der penetrometrischen Messung der Umwandlungen kristalliner Polymere sind drei verschiedene Temperaturen zu unterscheiden, nämlich T_m, die den Schmelzvorgang der Kristallite, T_f, die das Fließen der amorphen Phase, und T_g, die den Übergang der amorphen Phase aus dem Glaszustand charakterisiert. Die Abhängigkeit von T_m von der angewandten Belastung P läßt sich durch die folgende empirische Gleichung ausdrücken:

$$T_m^0 - T_m = KP^{0,5} .$$

Für die Abhängigkeit des Wertes T_f von der Belastung P wiederum gilt folgender empirischer Ausdruck:

$$1/(T_f - T_g) - 1/(T_f^0 - T_g) = K_a P^{0,5} .$$

In diesen Ausdrücken bedeuten T_m den bei der Belastung P bestimmten Schmelzpunktswert und K_a (die Neigung der Abhängigkeit T_m von $P^{0,5}$) eine jeweils für die untersuchte Probe charakteristische Konstante. Der Wert T_g erwies sich als unabhängig von der benützten Belastung. Für folgende Substanzen wurden die Werte T_m, T_f und T_g in Abhängigkeit von der angewandten Belastung gemessen: Poly-6-Capronamid, Polyäthylen, Polyäthylenterephthalat, Polyvinylchlorid und Polyvinylbutyral. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Simionescu, C. u. *E. Poppel* (Institutul Politehnic, Catedra de Celuloză, Hirtic şi Fibre artificiale, Iaşi, Rumänien). **Über einige Prüfmethoden für den Papierleimungsgrad.** (Bul. Institutului Politehnic din Iaşi **4**, 227–236, 1958.)

Die Ergebnisse von Bestimmungen des Papierleimungsgrades nach drei verschiedenen Methoden (Linienmethode, *Jayme*-Methode und elektrische Methode) werden miteinander verglichen. Die letztgenannte Methode wird im Rahmen der aktuellen Kenntnisse über das Eindringen der Flüssigkeit in die Kapillaren diskutiert. Es werden zwei Kriterien festgestellt, die auf elektrischem Wege zu erkennen sind: das Eindringungsgebiet der Flüssigkeit in die Kapillaren des Papiers und das Eindringungsgebiet in mizellare Zwischenräume. Im ersteren Fall ergibt sich der Hydrophobiegrad des geleimten Papiers. Dieser läßt sich durch die Steigung der Kurve charakterisieren, die das Anwachsen des elektri-

schen Stromes als Funktion der Quadratwurzel aus der Zeit ausdrückt. Näher eingegangen wird auf die Möglichkeiten zur Beurteilung der Papierqualität mittels der elektrischen oder der *Jayme*-Methode, wenn nur geringe Unterschiede des Leimungsgrades vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Oertel, G. W. und *K. B. Eik-Nes* (Dept. of Biol. Chem., Coll. of Med., Univ. of Utah, Salt Lake City, Uh., USA). **Reinigung von Papierextrakten zur quantitativen Bestimmung von Steroiden.** (Naturwiss. **46**, 261–262, 1959.)

Papierextrakt und Kontrolle werden im Vakuum unter Stickstoff zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Essigester aufgenommen und verschieden extrahiert, wie vorher eingedampft und beide Extrakte der Farbreaktion unterworfen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sansoni, B. (Chem. Inst. d. Univ. Marburg/Lahn). **Unlösliche Farbreagenzien. Farbreagenzpapiere aus Ionenaustauscherpapieren.** (Naturwiss. **46**, 228–229, 1959.)

Die Vorteile unlöslicher Farbreagenzien werden zusammengestellt und die Verwendung von Austauscherpapieren nach Beladen mit SCN^-, S_2^-, J^-, J_2, MnO_4^- (teilweise als MnO_2) oder Säure-Basen-Indikatoren statt bisher kugeliger Ionenaustauscher für die verschiedensten Nachweise empfohlen. Genauer beschrieben wird die Arbeitsweise zum CO_2-Nachweis.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mejbaum-Katzenellenbogen, W. u. *W. M. Dobryszycka* (Dept. of Biochem., Univ. School of Med., Wroclaw, Polen). **Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von papierelektrophoretisch getrennten Serumproteinen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 515–522, 1959.)

Es konnte gezeigt werden, daß bei Anwesenheit von Quecksilber-II-Chlorid in den nach der Methode von *Durrum* angefärbten Papierstreifen die quantitative Eluierung des Proteins unmöglich ist. Durch Bromphenolblau wurden Empfindlichkeit und Genauigkeit der Tannin-Mikromethode nicht beeinflußt. Eine neue Methode zur Fixierung des Proteins auf dem Papier durch Gerbsäure und gleichzeitige Anfärbung mit Bromphenolblau wird beschrieben. Das so fixierte und angefärbte Protein läßt sich mit 0,1-*n* NaOH vollständig eluieren. Weiter wird eine einfache und praktische Methode zur quantitativen Bestimmung der elektrophoretisch getrennten Proteine angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Paul, H. L. (Inst. f. landwirtsch. Virusforsch. d. Biolog. Bundesanst. f. Land- u. Forstwirtsch. Braunschweig). **Die Bestimmung des Nukleinsäuregehaltes pflanzlicher Viren mit Hilfe einer spektrophotometrischen Methode.** (Z. Naturforschg. **14b**, 427–433, 1959.)

Der Ribonukleinsäuregehalt von Pflanzenviren wurde nach der Methode von *Warburg* u. *Christian* bestimmt, nachdem die Lichtstreuung der Virussuspensionen durch Berechnung nach der *Rayleigh*schen Formel oder durch Vergleich mit Polystyrol-Latex-Suspensionen als Standard berechnet worden war. Die allgemeine Gültigkeit der angewandten Methoden wurde durch Messung an 9 Pflanzenviren bestätigt. Es ließ sich zeigen, daß der nach dieser spektralphotometrischen Methode ermittelte Ribonukleinsäuregehalt ziemlich gut mit dem auf chemischem Wege festgestellten übereinstimmt. Eine entsprechende Kurve wurde aufgestellt, die den Ribonukleinsäuregehalt eines Virus aus spektralphotometrischen Messungen anzugeben gestattet und die sich ferner auch zur Angabe des Reinheitsgrades eines Viruspräparates verwenden läßt. Eine Formel wird angegeben, die die quantitative spektralphotometrische Analyse eines Gemisches von zwei Viren gestattet, die hinsichtlich ihres Gehaltes an Ribonukleinsäure differieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keane, B. E., G. Spiegler u. *R. Davis* (Physics Dept., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hosp., London, Großbritannien). **Quantitative Ermittlung des Mineralgehaltes der Knochen durch eine radiographische Methode.** (Brit. J. Radiol. **32**, 162–167, 1959.)

Beschreibung der Grundlagen zur radiographischen Ermittlung des Mineralgehaltes der Knochen und Beschreibung einer neuen Methode mit der zugehörigen Apparatur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rappaport, F. u. *M. Rabinovitz* (Hematological Lab., Hadassah Municipal Hosp., Tel-Aviv, Israel). **Agar-Agar-Papierelektrophorese der Hämoglobine A und F.** (Clin. Chim. Acta **4**, 535–538, 1959.)

Es wird gezeigt, daß sich die Hämoglobine A und F durch das Verfahren der Agar-Agar-Papierelektrophorese deutlich trennen lassen. Hierbei ist nicht nur qualitative Trennung möglich, sondern es läßt sich auch eine quantitative Bestimmung durchführen. Die getrockneten, angefärbten Agar-Agar-Papierstreifen lassen sich in Karteiform abstellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yeoman, W. B. (Frenchaj Hosp., Bristol, Großbritannien). **Untersuchung der Papierelektrophorese von Proteinen im Hinblick auf eine neue Methode zur Subfraktionierung.** (Clin. Chim. Acta **4**, 523–530, 1959.)

Bei Anwendung der hier beschriebenen neuen Methode lassen sich bei der Papierelektrophorese von normalen und anomalen Seren 11 Fraktionen unterscheiden. Die experimentellen Bedingungen sind: (1) Barbiton-Puffer mit Gehalt an Calciumlactat; (2) *Whatman*-Chromatographie-Papier Nr. 1; (3) Anwendung eines Potentials von 175 V (konstante Spannung) während 16 Stunden; (4) Anwendung des Farbstoffes Azocarmin B in methanolischer Lösung; (5) Analyse der Streifen durch Bestimmung der optischen Dichte; (6) Heranziehung der Albuminspur bei der Auswertung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Hellwege, H.-H., W. Knappe u. *V. Semjonow* (Dtsch. Kunststoff-Inst., Darmstadt). **Quasistationäre Messung der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit an Kunststoffen.** (Z. angew. Physik **11**, 285–290, 1959.)

Beschreibung eines quasistationären Meßverfahrens zur gleichzeitigen Bestimmung der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit. Mitgeteilt werden zwischen $-150°$ und $+100°$ gemessene Werte der spezifischen Wärme und teil-

weise auch der Wärmeleitfähigkeit für folgende Substanzen: Silikonkautschuk, weichgemachtes Polyvinylchlorid, Äthoxylinharz, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyamid und Kautschuk. Die spezifische Wärme von kalthärtendem Silikonkautschuk hat bei — 39° eine scharfe Spitze. Keine sprunghaften Änderungen der Wärmeleitfähigkeit im Einfrierbereich sind bei weichgemachtem Polyvinylchlorid und Kautschuk zu beobachten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilson, A. (Central Electricity Res. Labs., Randall's Farm Lane, Leatherhead, Surrey, Großbritannien). **Organische Verschmutzung von stark basischen Anionenaustauscherharzen.** (J. Appl. Chem. **9**, 352–359, 1959.)

Es ließ sich zeigen, daß die in natürlichem Wasser häufig vorhandenen Huminsäuren von stark basischen Anionenaustauscherharzen in einer Mischbett-Entsalzungsapparatur adsorbiert werden. Solche Säuren lassen sich bei der Regenerierung des Harzes nicht vollständig entfernen, und ihre Anwesenheit verringert die Leistungsfähigkeit des Ionenaustauschers. Methoden zur Entfernung der Huminsäuren wurden untersucht, ferner werden Vorschläge gemacht zur Verringerung ihrer Konzentrierung auf stark basischen Harzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Stein, R. S. (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Die Orientierung von Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **34**, 709–720, 1959.)

Die während des Dehnungsprozesses auftretende Orientierung der kristallinen und amorphen Bereiche des Polyäthylens wurde durch das kombinierte Verfahren der Röntgenstrahlenbeugung und der Messung des Infrarotdichroismus und der Doppelbrechung untersucht. Der Orientierungszustand wird durch die Lage eines Punktes in einem dreieckförmigen Orientierungsdiagramm dargestellt. Es wurde gefunden, daß die kristallographischen *a*- und *b*-Achsen sich verschieden orientieren. Der Grad der Kristallorientierung bei gegebener Dehnung ist bei Proben niedriger Kristallinität größer als bei solchen mit hohem kristallinem Anteil. Die Orientierung in größeren kristallinen Aggregaten wurde durch die Lichtstreuungsmethode untersucht, wobei sich herausstellte, daß sie derjenigen der Kristallite analog ist. Ein mit den Ergebnissen der verschiedenartigen experimentellen Untersuchungsmethoden übereinstimmendes Modell wird vorgeschlagen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Fordyce, D. B., J. Dupré u. *W. Toy* (Res. Labs., Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Alkalilösliche Acrylemulsionen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 115, 1959.)

Alkalilösliche Emulsionen von Copolymeren aus Methacrylsäure und niederen Acryl- und Methacrylsäureestern können durch eine Emulsionspolymerisationsmethode hergestellt werden. Diese Emulsionen besitzen gegenüber den gewöhnlichen wasserlöslichen Acrylsalzen die Vorteile des hohen Gehalts an Feststoffen, der geringen Viskosität und der leichten Verdünnungsmöglichkeit mit einer Reihe von Basen. Sie können *in situ* als Verdicker für Latexarten und Pigmentdispersionen verwendet werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Garrett, B. S., W. C. Prentiss u. *J. D. Scott* (Res. Lab., Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Faktoren, die das Glattwerden von Latexfilmen beeinflussen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 117, 1959.)

Der Prozeß des Glattwerdens von Latexfilmen hält so lange an, wie die Oberflächenspannung größer ist als der „Yield Stress" des Farbfilms. Die Glättungsgeschwindigkeit ist abhängig von dem Momentanwert der Filmviskosität. Das Eindringen von Anstrichen in porösen Untergrund hat einen Wasserverlust zur Folge, der einen Anstieg der Viskosität und damit wesentliche Eigenschaftsänderungen des Latexfilms verursacht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Loebel, A. B. (Res. Lab., Nat. Starch Prod., Inc., Plainfield, N. J., USA). **Bestimmung von Durchschnittspartikelgrößen synthetischer Latexarten durch Trübungsmessungen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 118, 1959.)

Aus der Neigung der Kurve, die man erhält, wenn man den Logarithmus der Trübung gegen den Logarithmus der Wellenlänge aufträgt, läßt sich eine Bestimmung des Durchmessers der Partikeln, falls dieser nicht oberhalb von 1500 mμ liegt, durchführen. Die Neigungsänderung ist der Partikelgröße proportional.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ross, U. R. u. *S. J. Buckman* (Buckman Lab., Inc., Memphis, Tenn., USA). **Veränderungen von Wasserfarbanstrichen durch Bakterien.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 116, 1959.)

Eine Reihe von Bakterien wurde auf ihren schädigenden Einfluß auf Wasserfarbanstriche untersucht. Verschiedene Abbauprodukte der Anstriche und Stoffwechselprodukte der Mikroben konnten isoliert und identifiziert werden, womit eine Schädigung der Farbschicht einwandfrei nachgewiesen wird.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Scheufele, W. F. u. *N. G. Tompkins* (Dewey and Almy Div., W. R. Grace & Co., Cambridge, Mass., USA). **Bildung von wasserlöslichen Farben aus emulgiermittelfreien Dispersionen von Vinylacetatcopolymeren.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 114, 1959.)

Experimentelle Vergleiche der Eigenschaften von Anstrichen mit den üblichen wasserlöslichen Farben und mit Dispersionen von Vinylacetatdibutylmaleatcopolymeren zeigen, daß die emulgiermittelfreien Copolymerdispersionen eine geringe Wasserabsorptionsgeschwindigkeit und damit größere Beständigkeit bei kurzer Wassereinwirkungsdauer aufweisen.

A. Krekel (Franlfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Die Fachrichtung

Biochemie

hat sich in den letzten Jahrzehnten immer stärker zu einer modernen eigenständigen Wissenschaft entwickelt. Ihre Wurzeln hat sie in der klassischen Kolloidchemie (*Wo. Ostwald, Liesegang, Lichtwitz* u. a.). Daher hat sich der Verlag die Pflege auch dieses Seitenzweiges der Kolloidwissenschaft nach dem Kriege angelegen sein lassen:

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen
Von Prof. Dr. F. Heepe-Münster
(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 61)
XVI, 241 Seiten mit 8 Abb. und 13 Tab. 1953. Brosch. DM 30,—, Ganzln. DM 33,—.

Biochemie der Ernährung
Von Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz
(Beitr. Ernährungswiss., Bd. 1)
XV, 411 Seiten mit 9 Abb., 24 Schemata und 214 Tab. 1957. Ganzln. DM 54,—.

Fortschritte der Serologie
Von Prof. Dr. H. Schmidt-Wabern/Bern
2. Auflage. XXIII, 1114 Seiten mit 87 Abb. 1955. Kunstleder DM 150,—.

Die Konglutination – Das Komplement
Von Prof. Dr. H. Schmidt-Wabern/Bern
(Fortschr. Immunitätsforschg., Bd. 1)
XII, 124 Seiten, mit 8 Abb. 1959. Kart. DM 20,—.

Das Properdin
Von Prof. Dr. H. Schmidt-Wabern/Bern
(Fortschr. Immunitätsforschg., Bd. 2)
XII, 149 Seiten mit 15 Abb. 1959. Kart. DM 28,—.

Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Fette
(Wiss. Veröff. Dtsch. Ges. Ernährung, Bd. 1)
VIII, 190 Seiten mit 38 Abb. 1958. Kart. DM 35,—.

Veränderungen der Nahrung durch industrielle und haushaltmäßige Verarbeitung
(Wiss. Veröff. Dtsch. Ges. Ernährung, Bd. 5)
Ca. VIII, 280 Seiten mit zahlr. Abb. 1960. Kart. ca. DM. 48,—.

DARMSTADT
DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

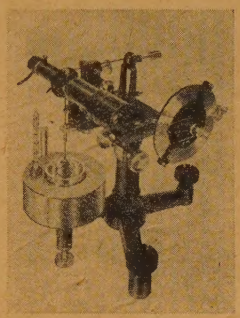
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen
1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: Das Relaxationsverhalten der Materie
2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials
3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

25Jan1960R
FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany